Band 142 Juni 1955 Heft 1

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

**F. HORST MÜLLER** MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

INHALT

*Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf*
Kling, W. und H. Lange, Zur Energetik des Waschvorganges bei öligen Anschmutzungen (mit 6 Abb.) . . . . . 1

*Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel*
Thiele, H. und G. Andersen, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren [II. Ordnungsgrad] (mit 25 Abb.) . . . . . 5

*Aus dem Chemical Laboratory, University of Allahabad, India*
Singh, R. S. und S. Prakash, Untersuchungen über kolloide Sulfosalicylsäure [Teil I: Komplexbildung mit dreiwertigem Eisen] (mit 2 Abb.) . . . . . 24

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn*
Müller, F. H. und K. Jäckel, Doppelbrechung an mehrfach nacheinander in abwechselnd senkrechten Richtungen gereckten Polyamidproben (mit 4 Abb.) . . . . . 27

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn*
Jäckel, K. und F. H. Müller, Über Querschnittsform und Orientierungszustand bei kaltverstreckten bändchenförmigen Proben (mit 3 Abb) . . . . . 30

*Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abteilung Reibungsforschung, Göttingen*
Kochanowsky, W., Bemerkungen zu den Folgen XII, XVI und XVII der Aufsatzreihe „Strukturmechanik rheonomer Systeme" von R. Schwaben u. H. Umstätter-Berlin 32

Umstätter, H. und R Schwaben (Berlin), Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von Herrn W. Kochanowsky (mit 1 Abb.) . . . . . 38

Kochanowsky, W. (Göttingen), Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky . . . . . 44

Vogelpohl, G. (Göttingen), Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky . . . . . 45

Umstätter, H. (Berlin), Schlußwort in der Auseinandersetzung Umstätter – Schwaben – Kochanowsky – Vogelpohl . . 45

**Wissenschaftlicher Kurzbericht**

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn*
Müller, F. H., Entmischung von Gasen bei Strömung im nichtkonstanten Geschwindigkeitsgefälle . . . . . 46

**Tagungsbericht**

v. Eichborn, J. L., (Karlsruhe und Göttingen), Dritte Schwebstofftechnische Arbeitstagung, Mainz 28. bis 30. 9. 1954 . . . . . 46

v. Eichborn, J. L., (Karlsruhe und Göttingen), Herbsttagung 1954, Essen, und Frühjahrstagung 1955, Augsburg, des Fachausschusses für Staubtechnik Verein Deutscher Ingenieure (VDI) . . . . . 50

**Bücherbesprechungen** . . . . . 53

**Referate** . . . . . 54

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

**Mitarbeiter-Bedingungen:**

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
**Berichte, Sammelreferate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
**Patentberichte** an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
**Rezensionsexemplare** und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

**Geschäftliche Bedingungen:**

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 142 | Juni 1955 | Heft 1

*Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf*

# Zur Energetik des Waschvorganges bei öligen Anschmutzungen

*Von W. Kling und H. Lange*

*Mit 6 Abbildungen*

(Eingegangen am 15. März 1955)

Wird ein mit einer Ölschicht bedeckter fester Körper in Wasser oder in eine Waschmittellösung getaucht, so wird in den meisten Fällen das Öl durch die Waschmittellösung von der Oberfläche des Körpers ganz oder teilweise verdrängt und zu Tropfen zusammengeschoben. Wie von Kling (1) ausgeführt wurde, ist dabei am Tropfenrand eine Spannung $R$ wirksam, die gegeben ist durch

$$R = \Delta j + \sigma_{AB} \cdot \cos \Phi \qquad [1]$$

Dabei ist $\Delta j$ die Umnetzungsspannung, $\sigma_{AB}$ die Grenzflächenspannung zwischen wäßriger und öliger Phase und $\Phi$ der im Öl gemessene Randwinkel (s. Abb. 1a).

Überschreitet der Randwinkel 90°, beginnt also die Abschnürung des Tropfens, so wird cos $\Phi$ und damit der zweite Summand in Gl. [1] negativ. Das bedeutet, daß die Grenzflächenspannung $\sigma_{AB}$ jetzt mit dem Betrag $\sigma_{AB} \cdot \cos \Phi$ hemmend wirkt, wie aus Abb. 1b anschaulich hervorgeht.

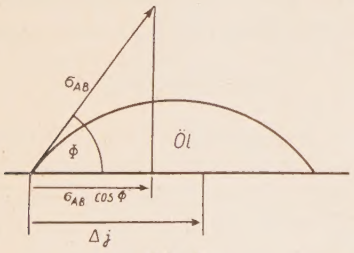



Abb. 1a.

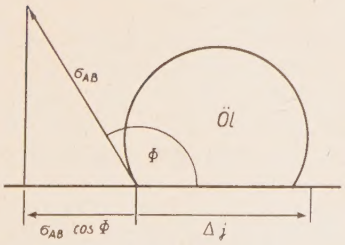



Abb. 1b.

Abb. 1. Von wäßriger Lösung umgebener Öltropfen auf einer festen ebenen Unterlage: a) bei $\Phi < 90°$, b) bei $\Phi > 90°$

Es sind die folgenden beiden Fälle zu unterscheiden:

*Fall A*:

$$\Delta j \geqq \sigma_{AB}$$

In diesem Fall bleibt $R$ nach Gl. [1] im ganzen Bereich von $0 < \Phi < 180°$, also bis zur vollständigen Abschnürung des Tropfens, positiv. $\Delta j$ kann die hemmende Wirkung von $\sigma_{AB}$ bis zuletzt überwinden. Die Umnetzung verläuft daher spontan bis zur vollständigen Ablösung des Öles.

*Fall B*:

$$\Delta j < \sigma_{AB}$$

Bei einem bestimmten Randwinkel $\Phi_o$, der durch

$$\Delta j = -\sigma_{AB} \cdot \cos \Phi_0 \text{ oder } \cos \Phi_0 = -\frac{\Delta j}{\sigma_{AB}}$$

gegeben ist, wird $R = 0$. Die Umnetzung verläuft nur bis zu $\Phi = \Phi_o$ spontan (Abb. 2). Zur Weiterführung der Umnetzung muß Arbeit aufgewendet werden.

Für Fall A, also vollständige spontane Umnetzung, haben Kling und Koppe (2) den frei werdenden Arbeitsbetrag berechnet und als „Wascharbeit" bezeichnet. Experimentelle Untersuchungen über die Umnetzungsspannung haben jedoch ergeben, daß bei den meisten praktisch wichtigen Umnetzungsvorgängen Fall B vorliegt, daß also nach Erreichen des Gleichgewichtsrandwinkels $\Phi_o$ noch ein Arbeitsbetrag $A_R$ aufgewendet werden muß, um den „Rest" des Umnetzungsvorganges bis zum Rand-

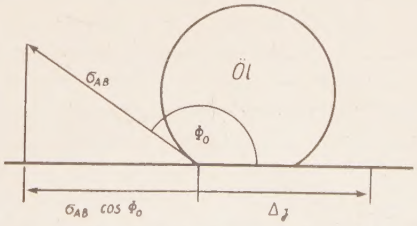



Abb. 2. Von wäßriger Lösung umgebener Öltropfen auf einer festen ebenen Unterlage beim Gleichgewichtsrandwinkel $\Phi_0$

winkel 180° zu bewirken. $A_R$ soll „Restwascharbeit" genannt werden. Diese Größe kann zur Bewertung der Wirksamkeit einer Waschmittellösung für das betrachtete System aus fester Unterlage und öliger Anschmutzung herangezogen werden. Je kleiner $A_R$ ist, desto wirksamer ist die Waschmittellösung. Für spontane vollständige Ablösung als Grenzfall ergibt sich $A_R = 0$.

Zur anschaulichen Darstellung der Begriffe „Wascharbeit" und „Restwascharbeit" möge Abb. 3 dienen. Abb. 3a zeigt die Randspannung $R$ als Funktion der vom Öl bedeckten Fläche $F$ für $\Delta j > \sigma_{AB}$ nach Kling und Koppe. Die unter der Kurve liegende Fläche ist gleich der Wascharbeit. In Abb. 3b ist der Fall $\Delta j < \sigma_{AB}$ dargestellt. Beim Punkt $A$ ist $R = 0$, also $\Phi = \Phi_o$ erreicht. Die schraffierte Fläche entspricht der Restwascharbeit.

Die Berechnung von $A_R$ kann von der Gl. [9] der erwähnten Arbeit von Kling und Koppe ausgehen; diese Gleichung gibt die zwischen den Randwinkeln $\Phi_A$ und $\Phi_E$ zu leistende Arbeit $A_E - A_A$ an:

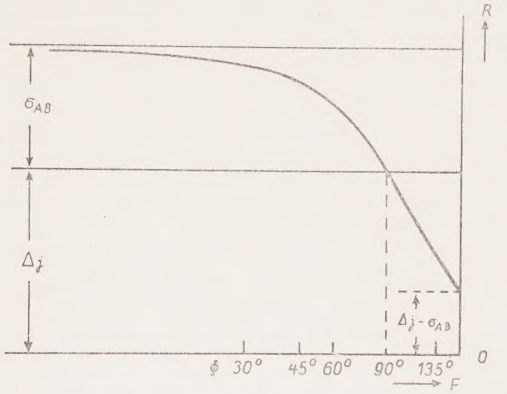



Abb. 3a.

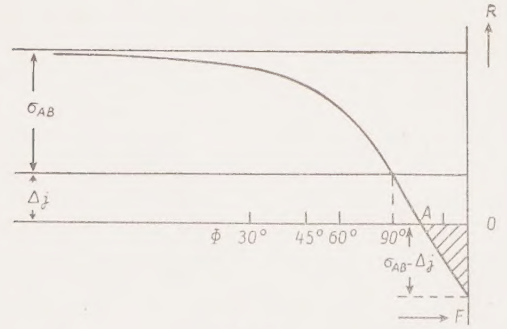



Abb. 3b.

Abb. 3. Randspannung $R$ in Abhängigkeit von der Auflagefläche: a) für $\Delta j > \sigma_{AB}$, b) für $\Delta j < \sigma_{AB}$

$$A_E - A_A = \left| \Delta j \cdot \pi \left(\frac{3\,v}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{1 - x^2}{(2 - 3\,x + x^3)^{2/3}} \right|_{\cos \Phi_A}^{\cos \Phi_E}$$
$$+ \sigma_{AB} \cdot 2\pi \left(\frac{3\,v}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{1 - x}{(2 - 3\,x + x^3)^{2/3}} \qquad [2]$$

Hierin ist $v$ das Tropfenvolumen, $x \equiv \cos \Phi$. Die Restwascharbeit $A_R$ wird erhalten, wenn man in diese Gleichung die Grenzen $\Phi_A = \Phi_o$ und $\Phi_E = 180°$ einsetzt. Dann geht [2] mit $x_o \equiv \cos \Phi_o$ und $\Delta j = -\sigma_{AB} \cdot x_o$ über in

$$A_R = \left| A_E - A_A \right|_{\cos \Phi_0}^{\cos 180°}$$
$$= \pi \left(\frac{3\,v}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \left(\sqrt[3]{4} - \sqrt[3]{2 - 3x_0 + {x_0}^3}\right) \cdot \sigma_{AB} \qquad [3]$$

Will man die Wirksamkeit mehrerer Waschmittellösungen miteinander vergleichen, so kann man den Faktor $\pi\,(3\,v/\pi)^{2/3}$ willkürlich gleich 1 setzen. Das bedeutet, daß man einen Öltropfen von einem Volumen betrachtet, das durch $\pi\,(3\,v/\pi)^{2/3} = 1$ oder $v = 1/(3\sqrt{\pi})$ gegeben ist. Man braucht also nur

$$A_{R,V} = \left(\sqrt[3]{4} - \sqrt[3]{2 - 3x_0 + {x_0}^3}\right) \cdot \sigma_{AB}$$
$$= y \cdot \sigma_{AB} \qquad [4]$$

zu berechnen*). Dazu bedient man sich am besten einer graphischen Darstellung mit $y = \sqrt[3]{4} - \sqrt[3]{2 - 3x_o + {x_o}^3}$ als Ordinate und $-x_o = -\cos \Phi_o$ von $-1$ bis $+1$ als Abszisse (Abb. 4). $y$ nimmt mit steigenden Werten für $-x_o$, also mit steigendem Randwinkel $\Phi_o$, ab. Mit Hilfe dieses Diagramms kann die Restwascharbeit $A_{R,V}$ nach Gl. [4] berechnet werden, wenn die

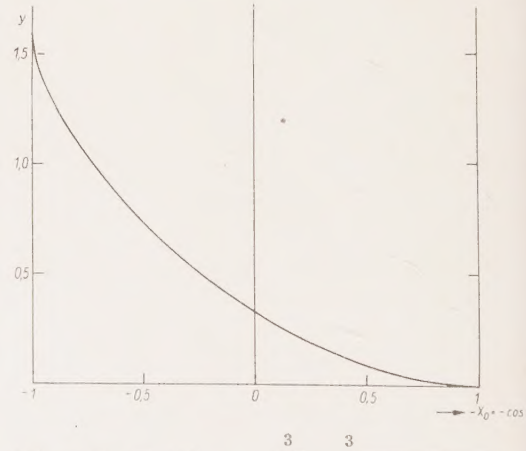



Abb. 4. Die Funktion $y = \sqrt[3]{4} - \sqrt[3]{2 - 3\,x_0 + {x_0}^3}$

*) $A_R$ hat die Dimension einer Arbeit und ist daher in erg anzugeben. Für $A_{R,V}$ ist dagegen erg/cm² oder dyn/cm die Maßeinheit, also die gleiche wie für die Grenzflächenspannung.

66 19208

QD5 K92 V.142-143



Grenzflächenspannung $\sigma_{AB}$ und der Randwinkel $\Phi_o$ oder die Umnetzungsspannung $\Delta j$ bekannt sind.

Aus Gl. [4] geht hervor, daß $A_{R,V}$ mit zunehmendem Randwinkel $\Phi_o$ und abnehmender Grenzflächenspannung $\sigma_{AB}$ kleiner wird. Daraus folgt, daß weder der Randwinkel noch die Grenzflächenspannung für sich allein ein Maß für die Wirksamkeit eines Waschmittels bei der Umnetzung ist. Zur weiteren Erläuterung der Gleichung seien zwei Grenzfälle betrachtet: Für $-x_o = 1$ ist $y = 0$, demnach auch $A_{R,V} = 0$. Das ist auch zu erwarten, da $-x_o = 1$ gleichbedeutend mit $\Phi_o = 180°$ oder $\Delta j \geq \sigma_{AB}$ ist, was einer vollständigen spontanen Umnetzung entspricht. Für $-x_o = -1$ oder $\Phi_o = 0$ ist $y = \sqrt[3]{4}$ und $A_{R,V} = \sqrt[3]{4} \cdot \sigma_{AB}$. Die Voraussetzung $\Phi_o = 0$ bedeutet zugleich $-\Delta j \geq \sigma_{AB}$. Der Ölfilm haftet dann so fest an der Oberfläche, daß eine spontane Umnetzung überhaupt nicht beginnt. Meßbar ist in diesem Fall nur $\sigma_{AB}$, womit zugleich eine untere Grenze für $-\Delta j$ gegeben ist. Somit gibt $A_{R,V} = \sqrt[3]{4} \cdot \sigma_{AB}$ eine untere Grenze für die Waschscharbeit beim Fall des beständigen Ölfilmes an.

Als Beispiele für den Einfluß von Waschmitteln auf die Restwascharbeit seien zwei Meßreihen angeführt.

Beispiel 1

Feste Phase: Glas,
Ölige Phase: Paraffinöl DAB 6,
Wäßrige Phase: Lösungen von Natriumdodecylsulfat.

Mikroskopische Deckgläschen wurden nach Reinigung mit heißer Chromschwefelsäure und gründlichem Abspülen mit destilliertem Wasser im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet und, noch im Vakuum, in das Paraffinöl eingetaucht. Das Na-Dodecylsulfat war frei von anorganischen Salzen und durch Extraktion mit Petroläther von Spuren freien Fettalkohols befreit.

Die Messung der Randwinkel geschah auf folgende Weise: Auf dem Boden einer kleinen rechteckigen Küvette, die mit dem Öl gefüllt ist, liegt das Glasplättchen. Man läßt einen kleinen Tropfen der wäßrigen Lösung durch das Öl hindurch auf die Platte fallen. Der Randwinkel wird dann mit einem horizontal gestellten, schwach vergrößernden Mikroskop beobachtet. Das Okular ist mit einem Fadenkreuz versehen und trägt einen Winkelmesser. Es wird der Winkel zwischen der Auflagefläche des Tropfens und der Tangente an die Tropfenwölbung am Tropfenrand gemessen. Da der Randwinkel sich meistens während der ersten 10 bis 15 Minuten nach dem Aufsetzen des Tropfens noch ändert, wird der Winkel nach 15 Minuten abgelesen. Bringt man die Glasplatte zuerst mit der wäßrigen Phase in Berührung und setzt dann einen Öltropfen an, so erhält man einen anderen Wert für den Randwinkel. Diese Erscheinung ist als „Randwinkelhysterese" bekannt. Da im Rahmen dieser Arbeit die Verdrängung von anfänglich anhaftendem Öl durch Wasser betrachtet werden soll, so war es sinngemäß, auch bei der Randwinkelmessung den festen Körper erst mit Öl in Berührung zu bringen und dann einen Tropfen der wäßrigen Phase aufzusetzen.

Die Grenzflächenspannung $\sigma_{AB}$ wurde nach der Vertikalplattenmethode gemessen.

Die Ergebnisse für verschiedene Konzentrationen an Na-Dodecylsulfat sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Größen zur Berechnung der Restwascharbeit für das System Glas, Paraffinöl, Na-Dodecylsulfat

| $c$ Mol/l | $\sigma_{AB}$ dyn/cm | $\Phi_0$ | $-\cos\Phi_0$ | $\Delta j$ dyn/cm | $y$ | $A_{R,V}$ dyn/cm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 45 | 112° | 0,37 | 17 | 0,134 | 6,0 |
| $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 36 | 116 | 0,44 | 16 | 0,110 | 4,0 |
| $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 32 | 118 | 0,47 | 15 | 0,099 | 3,2 |
| $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 27 | 120 | 0,50 | 13,5 | 0,087 | 2,35 |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 24 | 123 | 0,54 | 13 | 0,072 | 1,7 |
| $3 \cdot 10^{-3}$ | 19 | 125 | 0,57 | 11 | 0,063 | 1,2 |
| $4 \cdot 10^{-3}$ | 16 | 129,5 | 0,64 | 10 | 0,046 | 0,74 |
| $6 \cdot 10^{-3}$ | 12 | 132 | 0,67 | 8 | 0,039 | 0,47 |
| $8 \cdot 10^{-3}$ | 11 | 133,5 | 0,69 | 7,5 | 0,035 | 0,38 |
| $10 \cdot 10^{-3}$ | 11 | 138 | 0,74 | 8 | 0,025 | 0,28 |
| $15 \cdot 10^{-3}$ | 11 | 135 | 0,71 | 8 | 0,031 | 0,34 |

In Abb. 5 sind $\sigma_{AB}$, $\Delta j$ und $A_{R,V}$ als Funktion der Konzentration des Waschmittels aufgetragen. Der Deutlichkeit halber ist der Maßstab für $A_{R,V}$ zehnmal so groß wie für $\sigma_{AB}$ und $\Delta j$. Die Umnetzungsspannung $\Delta j$ nimmt mit steigender Konzentration des Waschmittels ab. Würde man die Wirksamkeit bei der Umnetzung nach $\Delta j$ beurteilen, so müßte man zu dem Schluß kommen, daß durch das Waschmittel die Umnetzung gestört wird, daß also das Waschmittel das Gegenteil dessen bewirkt, was es bewirken soll. Anders ist es jedoch, wenn man die Restwascharbeit $A_{R,V}$ der Beurteilung zugrundelegt. $A_{R,V}$ nimmt wegen der gleichzeitigen Zunahme

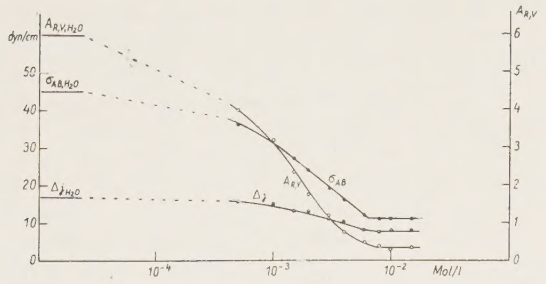



Abb. 5. Grenzflächenspannung, Umnetzungsspannung und Restwascharbeit im System Glas, Paraffinöl, wäßrige Lösung von Natriumdodecylsulfat

des Randwinkels $\Phi_o$ und der Verminderung der Grenzflächenspannung $\sigma_{AB}$ stark ab. Dies steht im Einklang mit der guten Wirkung derartiger Waschmittel bei der Entfernung öliger Anschmutzungen von Glas oder ähnlichem.

Der Beginn der horizontalen Kurvenäste in Abb. 5 liegt bei der kritischen Konzentration für die Mizellbildung.

Beispiel 2

Feste Phase: Perlonfolie,
Ölige Phase: Paraffinöl DAB 6,
Wäßrige Phase: Lösungen von Natriumdodecylsulfat.

Eine aus ε-Aminocapronsäure hergestellte Folie wurde nach längerem Wässern bei 105° C getrocknet. Stücke von geeigneter Größe wurden dann über $P_2O_5$ im Vakuum nachgetrocknet und in das Öl getaucht. Im Gegensatz zu den Versuchen an Glas wurden hier nicht Randwinkel bestimmt, sondern nach einer von Guastalla (3) angegebenen Methode die Umnetzungsspannungen $\Delta j$ unmittelbar gemessen. Die Meßwerte zeigten beträchtliche Streuungen. Möglicherweise stört hier eine gewisse Löslichkeit des Öls im Perlon. In der Tabelle 2 sind Mittelwerte für $\Delta j$ angegeben.

Tabelle 2

Größen zur Berechnung der Restwascharbeit für das System Perlon, Paraffinöl, Na-Dodecylsulfat

| $c$ Mol/l | $\sigma_{AB}$ dyn/cm | $\Delta j$ dyn/cm | $-\cos\Phi_0$ | $y$ | $A_{R,V}$ dyn/cm |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 45 | −22 | −0,49 | 0,72 | 32 |
| $0{,}3\cdot10^{-3}$ | 38 | −19 | −0,50 | 0,73 | 28 |
| $1\cdot10^{-3}$ | 32 | −17 | −0,53 | 0,76 | 24 |
| $2\cdot10^{-3}$ | 24 | −12 | −0,50 | 0,73 | 17,5 |
| $4\cdot10^{-3}$ | 16 | − 9 | −0,56 | 0,80 | 13 |
| $6\cdot10^{-3}$ | 12 | − 7 | −0,58 | 0,82 | 10 |
| $10\cdot10^{-3}$ | 11 | − 7 | −0,64 | 0,89 | 10 |

In Abb. 6 sind die Ergebnisse für dieses System graphisch dargestellt. $\Delta j$ ist in allen Fällen negativ. Daraus folgt, daß der Randwinkel im Öl spitz ist, was auch unmittelbar beobachtet werden kann. Perlon verhält sich also hydrophober als Glas. $\Delta j$ nimmt mit steigender Waschmittelkonzentration zu. $x_o$ und damit der Randwinkel bleiben bis zu einer Konzentration von etwa $2\cdot10^{-3}$ Mol/l praktisch konstant, wie aus der Tabelle hervorgeht. Trotzdem nimmt die Restwascharbeit $A_{R,V}$ auch bis zu dieser Konzentration schon erheblich ab. Die Werte von $A_{R,V}$ sind hier viel größer als bei Glas (im Gegensatz zu Abb. 5 ist hier der Maßstab für $A_{R,V}$ nicht vergrößert). Hierin kommt der hydrophobe Charakter des Perlons und damit das verhältnismäßig feste Anhaften von Öl zum Ausdruck.

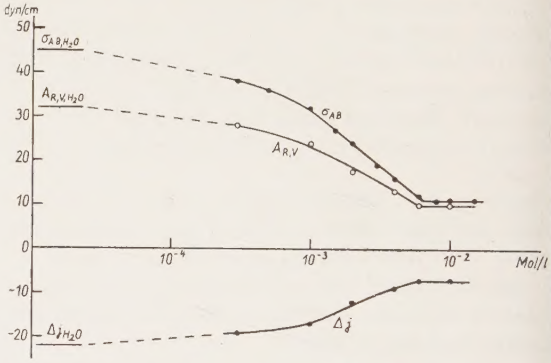



Abb. 6. Grenzflächenspannung, Umnetzungsspannung und Restwascharbeit im System Perlon, Paraffinöl, wäßrige Lösung von Natriumdodecylsulfat

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Restwascharbeit zwar zur Charakterisierung des Einflusses eines Waschmittels auf die zum Ablösen einer öligen Anschmutzung notwendige Arbeit dienen kann, aber keine unmittelbaren Aussagen über die Geschwindigkeit der Umnetzung gestattet. Dazu ist eine Ausdehnung der Theorie der Umnetzung durch kinetische Betrachtungen und Berechnungen notwendig. Wenn auch gewisse Ansätze in dieser Richtung vorhanden sind (4), so muß eine solche Erweiterung doch noch im wesentlichen das Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

Unserer Mitarbeiterin Fräulein Margarete Rumpel danken wir für ihre zuverlässige experimentelle Mithilfe bei dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Berechnungen von Kling und Koppe über die Wascharbeit werden auf den Fall ausgedehnt, daß ein

Waschmittellösung bei einer öligen Anschmutzung keine vollständige spontane Ablösung des Öles bewirkt, sondern nur eine partielle Umnetzung bis zu einem bestimmten Gleichgewichtsrandwinkel. Es wird eine Gleichung für die Arbeit, die man für den „Rest" der Umnetzung bis zur vollständigen Ablösung aufwenden muß, abgeleitet. Dieser Arbeitsbetrag wird als „Restwascharbeit" bezeichnet. An zwei Meßreihen wird gezeigt, daß die Restwascharbeit durch ein anionaktives Waschmittel vermindert wird. Inwieweit die neu eingeführte Größe allgemein zur Beurteilung von Waschmitteln geeignet ist, kann nur durch weitere Versuchsreihen entschieden werden.

Schrifttum

1) Kling, W., Melliand Text. Ber. **28**, 197 (1947); Kolloid-Z. **115**, 37 (1949).

2) Kling, W. und H. Koppe, Melliand Text. Ber. **30**, 23 (1949).

3) Guastalla, J. und L. Guastalla, Compt. Rend. Soc. Chim. Physique Physicochem. Biol. **46**, 150 (1948); Guastalla, J., L. P. Guastalla und H. L. Rosano, Bull. mensuel ITERG (Ind. corps gras) **6**, 60 (1952); s. auch Rosano, H. L. und M. Weill, Amer. Dyest. Rep. **42**, 227 (1953).

4) Vgl. Lange, H., Kolloid-Z. **136**, 136 (1954).

*Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel*

# Ionotrope Gele von Polyuronsäuren

## II. Ordnungsgrad*)

*Von Heinrich Thiele und Geert Andersen*

*Mit 25 Abbildungen*

(Eingegangen am 15. Februar 1955)

Biologische Strukturen sind gewachsene Gele mit Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustauschvermögen. Nach Bechhold, Herzog und Haber sollen solche Gele durch eine geordnete Koagulation entstanden sein. Eine geordnete Koagulation ist die Bildung von anisotropen Gelen durch Gegenionen, die Ionotropie (Thiele 1948). Wir haben berichtet, daß auch physiologische Stoffe wie die Polyuronsäuren als Sole ionotrop ausgerichtet und zu anisotropen Gelen fixiert werden können. Mehrwertige Kationen verwandeln lösliches Alginat oder Pektat in ein Gel von schwerer löslichem Alginat oder Pektat, und zwar unter physiologischen Bedingungen, reversibel und reproduzierbar. Das entstandene Gel besteht aus ionotrop geordneten Fadenmolekülen oder Mizellen. Es zeigt Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustauschvermögen und ist hierin und in anderen Einzelheiten biologischen Strukturen ähnlich. Im folgenden wird untersucht, von welchen Faktoren der Grad der Ausrichtung der Mizellen in ionotropen Gelen abhängt, insbesondere der Einfluß der Kettenlänge, der Dissoziation und der Zahl der ionischen Gruppen am Kolloid, weiter von der Solkonzentration und anwesenden Fremdstoffen. Danach wird gezeigt, daß ionotrope Gele sich von normalen Xerogelen unterscheiden und daß es keine Sphärokristalle sind.

### *1. Kettenlänge*

Ein optisch anisotroper Körper kann Eigendoppelbrechung, Formdoppelbrechung oder Spannungsdoppelbrechung haben, (Ambronn und Frey 1926). Bei ionotropen Gelen können wir die Spannungsdoppelbrechung ausschließen (Kratky und Platzek 1939, W. J. Schmidt 1937). Demnach haben wir nur Eigen- oder Formdoppelbrechung vor uns. Die im Vergleich zum Alginat schwächere Gesamtdoppelbrechung des Pektins in ionotropen Gelen deuten wir durch Überlagerung beider Arten, nämlich einer negativen Eigendoppelbrechung durch eine positive Formdoppelbrechung (v. Iterson 1933, Pilnik 1946). Beim Alginat dagegen scheint eine positive Eigendoppelbrechung eine positive Formdoppelbrechung zu verstärken (Thiele u. Andersen 1955).

Die Eigendoppelbrechung einer Mizelle ist unter anderem zurückzuführen auf ihre Anisometrie, also das Verhältnis der Länge zur Breite. Im allgemeinen ist daher das Inkrement der optischen Anisotropie um so größer, je länger und je gestreckter die Mizelle ist. Bei optischen Untersuchungen von Reihen mit fallender Kettenlänge müssen demnach die Werte für die Doppelbrechung abnehmen. Durch Strömungsversuche konnte Pilnik 1946 dies an Pektinen nachweisen. Hydrolytische Kettenverkürzung durch enzymatischen (Altermatt und Deuel 1952), thermischen (Kertesz 1939) oder Säure-Abbau (Ehrlich 1917) ergeben bei Polyuronsäuren Teilchen von sehr verschiedener Kettenlänge. Die Spaltung der glukosidischen Bindungen geschieht anscheinend statistisch (Solms et al. 1952). Die daraus resultierende Polydispersität von Pektinsolen machte es Pilnik 1946 unmöglich, eine

*) vgl. I. Bildung und Verhalten. Kolloid-Z. **140**, 76, ff (1955)

Konstante für eine spezifische Doppelbrechung (Signer 1936) zu finden. Ein anderer Weg, durch scharfes Fraktionieren Pektine einheitlicher definierter Kettenlänge zu bekommen, erscheint schwierig (Pilnik 1946). Wir vermuten, daß sich Alginate ähnlich verhalten. Neben der echten Verkleinerung der Anisotropie-Inkremente ergab sich bei Strömungsversuchen ein weiterer, viskositätsgebundener Abfall der Doppelbrechung bei Abbauversuchen, weil kleinere Teilchen der desorientierenden Wirkung der Brownschen Molekularbewegung mehr unterliegen als größere.

Die Wirksamkeit beider Faktoren erwarten wir auch bei der ionotropen Gelbildung aus Solen verschiedener Kettenlänge. Unser Ziel, eine quantitative Beziehung zwischen Doppelbrechung und Kettenlänge, eine spezifische Doppelbrechung zu finden, wird durch zwei weitere Faktoren kompliziert. Entweder wird den orientierenden ionotropen Richtkräften die gesteigerte desorientierende Brownsche Molekularbewegung entgegenwirken, oder es kommt bei mittleren Kettenlängen zu einer verbesserten Orientierbarkeit der Teilchen durch Verminderung der sterischen Behinderung bei der Membranbildung.

Wegen dieser Polydispersität von Polyuronid-Hydrolysaten ist es nicht möglich, mehr als mittlere Molekulargewichte anzugeben (Kertesz 1951). Diese erfaßt man durch Messungen der Viskosität und Reduktionskraft mittels Bestimmung der Aldehyd-Endgruppen. Innerhalb einer einzelnen Versuchsreihe kann man daran Veränderungen der Kettenlänge erkennen (Matus 1948, Solms et al. 1952).

Kertesz 1939 fand, daß die Reduktionskraft nach Willstätter u. Schudel beim enzymatischen Abbau von Pektinsolen linear zur Viskositätsabnahme ansteigt. Bei länger dauerndem Erhitzen von Pektinatsolen (thermal degradation) dagegen läßt sich eine Zunahme von Aldehyd-Endgruppen erst nachweisen, wenn die Viskosität den Wasserwert erreicht hat. Diese Viskositätsabnahme beim Kochen neutraler Sole geht mit geringer Abnahme des $p_H$-Wertes einher und ist irreversibel. Während Pauli u. Sternbach 1938, welche dasselbe bei Alginat nachwiesen, dies auf die hydrolisierende Wirkung der eigenen H-Ionen zurückführen, schließen Kertesz und andere daraus: Enzyme bewirken eine chemische Umwandlung, Wärme ergibt eine physikalische Umwandlung der Pektine. Kertesz schreibt dem Pektin in Lösung eine Sekundärstruktur zu: $((G)_m)_n$. Die Kette $G$ besteht aus $m$ Uronsäureeinheiten und ist zu $n$ in Bündeln aggregiert. Jeder Kettenverkürzung ginge demnach eine Desaggregation parallel. Trotz einiger kritischer Arbeiten (Merril u. Weeks 1945 u. a.) konnte diese Hypothese bisher nicht widerlegt werden (Kertesz 1951). Dadurch werden die Verhältnisse weiter kompliziert.

Trotz dieser bekannten Schwierigkeiten haben wir versucht, beim Alginat zu einer quantitativen Beziehung zwischen Doppelbrechung und Kettenlänge zu kommen. Als Indikatoren für Veränderungen der Kettenlänge wählten wir Reduktionskraft und Viskosität der Abbauprodukte.

*Experimentelles*

1. Messung der Reduktionskraft, nach Willstätter u. Schudel 1918 in der Variation von Weber 1944.

Schwach schwefelsaure Lösungen werden langsam mit dem doppelten Überschuß der notwendigen Menge Jod (0,1 n) versetzt und dann langsam unter ständigem Schütteln die 1,5fache Menge 0,1 n NaOH zugegeben. Die zur Vermeidung von Jodatbildung verschlossenen Gefäße bleiben unter gelegentlichem Schütteln 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, werden darauf mit Schwefelsäure schwach angesäuert und wie üblich gegen 0,1 n Na-Thiosulfat titriert, zur größeren Genauigkeit aus einer Mikrobürette. Die Aldehydmenge errechnet sich aus der Umsetzungsgleichung. Kontrollversuche ergaben, daß auch bei Alginaten reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können.

## *II. Viskosität*

Quantitative Beziehungen zwischen Viskosität und Kettenlänge sind bei Pektinen noch nicht bekannt, (Matus 1948). Nach Kertesz 1939 u. 1951 existiert auch keine exakte Beziehung. Doch lassen sich aus dem Zusammenhang zwischen Viskosität, Aldehyd-Endgruppenzunahme und der Dauer eines Abbauversuches innerhalb einer einzelnen Versuchsreihe Rückschlüsse auf Veränderungen der Teilchengröße ziehen.

Um uns über die Viskosität von Alginaten einen Überblick zu verschaffen, stellten wir von verschiedenen Solen Verdünnungsreihen her. Abb. 1 zeigt die Viskosität von Na-Alginatsolen aufgetragen gegen die Konzentration. Als nicht-Newtonsche Flüssigkeit steigt die Viskosität nicht linear zur Konzentration an. Proben gleicher Konzentration sind um so viskoser, je höher die Anfangskonzentration und Viskosität der Sole waren, aus denen sie durch Verdünnung hergestellt worden sind. Ähnliche Kurven fand Aenlle 1950.

Bei unseren Versuchen sind nur die Veränderungen der Viskosität von Bedeutung. Für die Viskositätsmessung genügte daher ein Ostwald-Viskosimeter. Für größere Viskosität benutzten wir ein Viskosimeter mit einer Auslaufzeit von 2 Sek. für Wasser, für kleinere ein solches von 20 Sek. Alle Messungen erfolgten bei 20 ± 0,5 Grad Celsius.

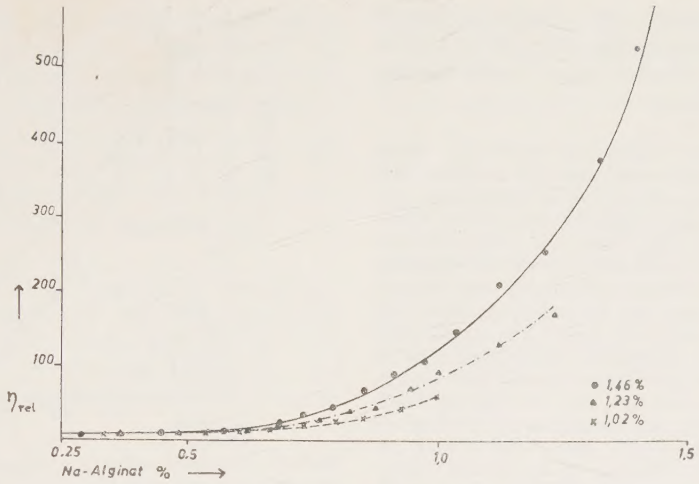



Abb. 1. Viskosität von Na-Alginat

Wärme bewirkt bei neutralen Alginatsolen eine irreversible Viskositätsverminderung (Pauli u. Sternbach 1938). Bei neutralen Pektinatsolen beginnt der irreversible thermische Abbau bei 50 Grad und erreicht sein Maximum bei 100 Grad (Lotzkar et al. 1944). Selbst bei Kühlschranktemperatur konnte Kertesz 1951 eine — wenn auch sehr langsame — Viskositätsabnahme messen. Bei Zimmertemperatur gelang es Aenlle 1950 zwar, bei Alginaten diese Abnahme durch Zugabe von Konservierungsmitteln zu verlangsamen, jedoch nicht zu vermindern. Dabei tritt immer die Bildung eines unlöslichen Präzipitats auf. Anfangs führt dies nur zu einer schwachen Trübung. Im Gegensatz zu Aenlle, der als Erklärung für diese Erscheinung eine spontane Depolymerisation annimmt, glauben wir eher an einen kolloidchemischen Vorgang, ähnlich der Retrogradation der Stärke; denn hydrolytische Kettenverkürzung allein sollte zu Produkten besserer Löslichkeit führen und nicht umgekehrt.

Während beim Erwärmen die Viskosität irreversibel abnimmt, konnten wir zeigen, daß bei Alginaten auch eine reversible Abnahme der Viskosität möglich ist. Durch mechanische Einwirkung, etwa durch wiederholtes Homogenisieren, kommt es zur Verminderung der Viskosität bis zu 20%. Nach etwa 2 Tagen erreicht die Viskosität wieder annähernd den Ausgangswert.

Wir werden im folgenden versuchen zu klären, ob die kolloidchemische Alterung oder spontane Depolymerisation und die Desaggregation identisch sind und ob es dabei zu hydrolytischem Kettenabbruch kommt.

### *III. Thermischer Abbau*

Ein 1,06%iges Sol von gereinigtem Na-Alginat von pH = 5,8 wurde unter Rückflußkühlung zum Sieden gebracht und nach 10, 20, 30, 40 und 50 Stunden durch einen seitlichen Tubus dem Reaktionsgefäß Proben entnommen. Die Proben wurden sofort gekühlt und wie das Reaktionsgefäß über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Wir bestimmten die Werte für die ionotrope Doppelbrechung, Reduktionskraft, Viskosität, die $p_H$-Zahl und den kolloidosmotischen Quellungsdruck. Für letzteren wurde die Steighöhe der Sole 1, 2 und 3 in Osmometern gemessen. Die Sole wurden dazu um 50% verdünnt. In den Osmometern mit Zellophanmembranen wurden dem Wasser gleichmäßig kleine Mengen von NaCl zugefügt, um die Membranhydrolyse klein zu halten. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Viskosität fällt rasch ab, die Reduktionskraft steigt langsam und die ionotrope Doppelbrechung fällt langsam.

Tabelle 1

Thermischer Abbau

| Nr. | Probe nach Std. | $p_H$ | Durchsicht | Aldehyd- % | Viskosität $\eta$ *rel* | Ionotr. Doppelbr. in m$\mu$ bei Pb | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kontr. | 5,8 | opalesc. | 1,1 | 276,0 | 117 | 105 |
| 2 | 10 | 5,8 | klar | 2,4 | 2,7 | 84 | 75 |
| 3 | 20 | 5,7 | gelbl. | 8,4 | 1,3 | 62 | 36 |
| 4 | 30 | 5,7 | gelbl. | 11,2 | 1,0 | 41 | 14 |
| 5 | 40 | 5,4 | bräunl. | 15,0 | 1,0 | 29 | 2,2 |
| 6 | 50 | 5,2 | bräunl. | 20,2 | 1,0 | 2,6 | — |

### *IV. Hydrolytischer Abbau durch Säure*

Alginsäure unterliegt wie alle Polyuronsäuren bei der Einwirkung von H-Ionen einem hydrolytischen Kettenabbruch. Temperaturerhöhung beschleunigt den Abbau. Polyuronsäuren erwiesen sich dabei als widerstandsfähiger als andere Hemizellulosen (Black, Cornhill u. Bewar 1952). Um Alginsäure zu methylieren, gingen Lucas u. Stewart 1939 von abgebauter Alginsäure aus. Diese wurde durch saure Hydrolyse mit methanolischer HCl im heterogenen System erhalten. Um Alginsäurefraktionen verschiedener Kettenlänge herzustellen, erwies sich diese Methode als ungeeignet. Die derart abgebaute Alginsäure ist gegen Me II-Ionen nicht mehr koagulationsempfindlich und ergibt keine chemogenen Gele mehr. Bei unserer

Arbeitsweise wurde der Kettenabbruch nicht so weit vorangetrieben. Wir ließen eine konstante Säuremenge verschieden lange Zeit einwirken.

20 g frisch gefällte Alginsäure wurde in wenig Methylalkohol suspendiert und mit 250 ml 0,4 n HCl in einem Rundkolben unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Eine Kontrollprobe Alginsäure wurde der gleichen Säure für die Dauer des Versuches ausgesetzt, ohne erhitzt zu werden. 3, 6, 10, 20 und 30Minuten nach Beginn des Siedens entnahmen wir Proben. Diese wurden sofort nach der Entnahme gekühlt, mit einem $NaOH/Na_2CO_3$-Gemisch gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit geringem Alkaliüberschuß in Lösung gebracht. Die Fraktionen wurden von kleinen Mengen Ungelöstem abfiltriert, das Na-Alginat durch 60%iges Äthanol gefällt, abgepreßt, bis zur Cl-Freiheit nachgewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Unter Berücksichtigung der 11% Wasser, die bei diesem Trocknungsmittel im Alginat verbleiben (Black et al. 1952), wurden dann je 1%ige Sole hergestellt. Das auf diese Weise schonend getrocknete Alginat löst sich bei starkem Rühren in etwa 2 Stunden vollständig und ohne Trübung bei $p_H = 6{,}8—7{,}2$ auf. Von den Solfraktionen wurden die Viskosität, die Reduktionskraft sowie die ionotrope Doppelbrechung gemessen. Tabelle 2 gibt die Resultate.

Tabelle 2

Hydrolytischer Abbau mit Säure

| Nr. | Probe nach Min. | Viskosität $\eta$ rel | Aldehyd-% | Ionotrope Doppelbrechung in m$\mu$ bei Pb | Cu | Cd | Ba | Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kontr. | 22,5 | 1,29 | 144,0 | 115,2 | 61,3 | 49,2 | 25,9 |
| 2 | 3 | 1,5 | 1,35 | 193,1 | 127,5 | 31,3 | 28,8 | 10,7 |
| 3 | 6 | 1,1 | 1,49 | 133,8 | 83,1 | 14,2 | 2,7 | Spur |
| 4 | 10 | 1,0 | 2,23 | 64,8 | 40,1 | Spur | — | — |
| 5 | 20 | 1,0 | 3,23 | 36,1 | 15,0 | — | — | — |
| 6 | 30 | 1,0 | 3,73 | 20,4 | Spur | — | — | — |

Bevor wir die Ergebnisse diskutieren, sei darauf hingewiesen, daß die Versuche I und II sich dadurch unterscheiden, daß in I die thermisch abgebauten Solproben selbst untersucht wurden, in II aber Solproben, die durch Alkoholausfällung der langkettigen Alginsäureanteile aus den Hydrolysatfraktionen hergestellt wurden.

*1. Zunahme der Aldehyd-Endgruppen (Reduktionskraft)*

Abb. 2 u. 3 geben die Werte der Tabellen 1 u. 2 graphisch wieder. Auf der Ordinate sind die ionotrope Doppelbrechung in m$\mu$, die Viskosität als $\eta_{rel}$ und die Reduktionskraft in % Aldehyd bzw. anhydrischer Mannuronsäure, bezogen auf die Alginatgesamtkonzentration, aufgetragen und auf der Abszisse die Versuchsdauer. Wir bemerken in beiden Figuren einen linearen Anstieg der Werte für die Reduktionskraft. An Hand

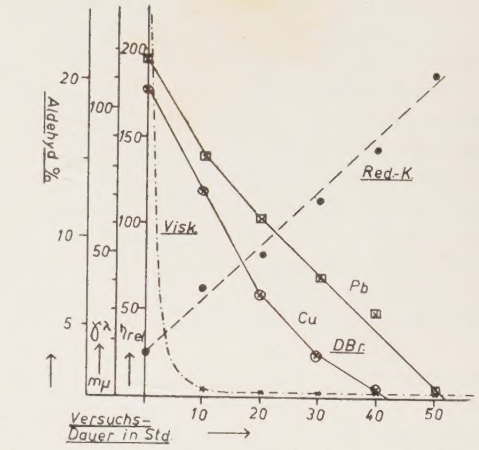



Abb. 2. Reduktionskraft, Viskosität und ionotrope Doppelbrechung von Pb und Cu beim thermischen Abbau von Na-Alginatsol

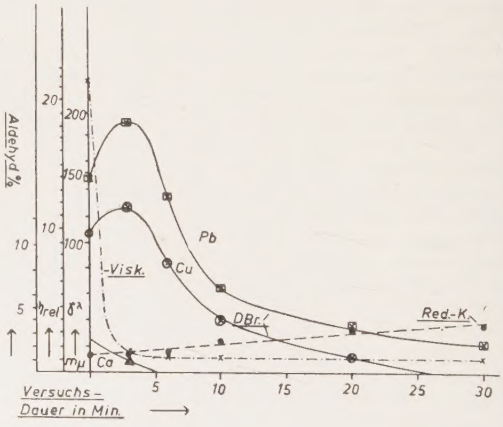



Abb. 3. Reduktionskraft, Viskosität und ionotrope Doppelbrechung von Pb, Cu und Ca beim sauren Abbau von Na-Alginatsol

dieser Meßgrößen läßt sich daher nicht auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismus von saurem und thermischem Abbau schließen. Die Zunahme ist der Versuchsdauer proportional. Das konnte auch bei anderen Versuchen mit anderen Alginatkonzentrationen festgestellt werden. Es handelt sich daher um eine Reaktion nullter Ordnung. Bei kürzerer Versuchsdauer, beim thermischen Abbau etwa bis zu 10 Stunden, besteht diese Beziehung nicht. Die Werte für die analytisch nachweisbare Zunahme der Aldehydgruppen sind bis zu diesem Zeitpunkt unregelmäßig. Ähnliches bemerkte Kertesz 1939 bei Pektinsäure.

Wir entnehmen den Kurven ferner: Zur Zeit größter Abnahme der Viskosität bleibt die Reduktionskraft der Alginatsole gering. Eine deutliche Zu-

nahme läßt sich erst dann nachweisen, wenn die Viskosität den Wasserwert erreicht hat. Auch damit verhält sich Alginat analog dem von Kertesz 1939 und Merril und Weeks 1945 untersuchten Pektin. Aus der Regelmäßigkeit der Zunahme der Aldehydgruppen kann geschlossen werden, daß der Kettenabbruch statistisch erfolgt.

Solms et al. 1952 fanden bei enzymatischen Abbauversuchen mit Pektinen eine Beendigung der Flockbarkeit mit $Cu^{++}$ bei einer Zunahme der Aldehydgruppen um 20 %. Wie Abb. 2 zeigt, ist dies auch beim Alginat der Fall.

*2. Abnahme der Viskosität*

Die auffälligste Veränderung der Eigenschaften in beiden Versuchen zeigt die Viskosität. Sie ist bereits auf den Wasserwert gesunken, wenn die Reduktionskraft und ionotrope Doppelbrechung noch nahezu unverändert sind. Es ist zu errechnen, daß eine Zunahme der Reduktionskraft von 1 % schon ein 50 %iges, von 2 % ein 67 % Nachlassen der Viskosität zur Folge hat. Untersuchungen von Solms et al. 1952 über Pektate sprechen aber nicht für eine Hydrolyse, die zu Bruchstücken der halben Kettenlänge führt, sondern für einen statistischen Kettenabbruch. Als Erklärung für das Zurückbleiben der Werte für die Reduktionskraft hinter denen der Viskosität läßt sich eine Vermutung von Kertesz 1951 anführen. Kertesz hält es für möglich, daß die freien Aldehydgruppen infolge irgendwelcher kolloidchemischer Einflüsse, die mit fortschreitender Versuchsdauer schwächer werden, maskiert und damit der Analyse entzogen werden. Hinton 1940 fand ebenfalls keine Symbasie der Werte. Daher kann an Hand dieser beiden Meßgrößen nicht entschieden werden, ob dem hydrolytischen Kettenabbruch eine Desaggregation vorausgeht. Die Abnahme der Viskosität erfolgt bei Versuch I bis zu einer Versuchsdauer von 10 Stunden exponentiell. Das steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Werte für die Reduktionskraft, die bis dahin unregelmäßig sind.

Der analoge Verlauf der Kurven 2 u. 3 gibt keinen Anhalt dafür, daß der Abbau durch erhöhte Temperatur und H-Ionen einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus hat. In beiden Fällen ist die Viskosität bereits auf den Wasserwert gesunken, wenn die ionotrope Doppelbrechung noch keine große Veränderung zeigt.

*3. Abnahme der ionotropen Doppelbrechung*

a. Versuch I Abb. 2. Die Werte für die ionotrope Doppelbrechung bei thermisch abgebauten Alginatsolen fallen annähernd linear ab. Der graduelle Unterschied des Gangunterschiedes zwischen Pb und Cu ist ionenspezifisch und bei allen Proben fast gleich. Ionotrope Alginatgele schwächer richtender Kationen werden dadurch eher isotrop als solche stärker richtender Kationen.

Wie bei der ionotropen Doppelbrechung ist auch hier der Flokkungsschwellenwert ionenspezifisch. Pb koaguliert und richtet noch Teilchen von geringerer und einer solchen Kettenlänge, mit denen Cd keine chemogene Gallerte mehr bildet.

Im gleichen Maße, wie eine Verkürzung der Ketten eintritt, werden die Inkremente optischer Anisotropie der Teilchen kleiner. Ferner werden mit fortschreitender Versuchsdauer kontinuierlich langkettige flokkungsaktive Teilchen in kurzkettige flokkungsaktive Teilchen umgewandelt. Diese beeinflussen als Neutralstoffe im Sol die Doppelbrechung ionotroper Gele (Seite 5). Die Wirkung dieser Oligo-Mannuronate läßt sich darum nicht eliminieren, weil sich das Verhältnis von langkettigen zu kurzkettigen Alginaten laufend ändert. Ferner findet eine relative Verminderung an langkettigen Anteilen statt. Dieses sollte eine Zunahme der relativen Doppelbrechung zur Folge haben. Letztlich ist nicht zu übersehen, in welcher Weise die mit der Kettenverkürzung zunehmende desorientierende Kraft der Brownschen Molekularbewegung von Einfluß ist. Der gradlinige Verlauf der Kurve ergibt sich also aus einer Wechselwirkung der genannten Faktoren. Eine spezifische Doppelbrechung ließe sich nur dann ableiten, wenn alle Teilchen in der gleichen Weise ausgerichtet würden.

b. Versuch II Abb. 3: Der Verlauf dieser Kurve wird weder durch die niedermolekularen Anteile der Hydrolysate noch durch die Konzentrationsverminderung der Sole beeinflußt. Lediglich die Brownsche Molekularbewegung könnte durch stärkere Desorientierung der Teilchen wirken. Es macht sich jedoch noch ein weiterer Faktor bemerkbar. Bei den stark richtenden Ionen Pb und Cu stiegen die Kurven anfangs an. Diese primäre Zunahme der gemessenen

Werte der ionotropen Doppelbrechung führen wir auf eine Verminderung der gegenseitigen Behinderung der Teilchen zurück. Infolge der Unsicherheit der Werte für die Reduktionskraft kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dies die Folge einer Desaggregation ist oder ob die Verkleinerung der Anisotropie-Inkremente der Teilchen durch bessere Orientierbarkeit überkompensiert wird. Die bei diesen Gelen auftretende größere Härte und geringere Elastizität sprechen für räumlich dichtere Anordnung der Teilchen infolge verbesserter Orientierbarkeit. Der weitere Verlauf der Kurve ist nicht linear, die Kurven selbst sind ionenspezifisch unterschiedlich. Eine abzuleitende spezifische Doppelbrechung wird daher nur für ein bestimmtes Ion gelten können.

*4. Kolloidosmotischer Quellungsdruck*

Bestimmte Mizellsole quellen durch Wasseraufnahme in die Intermizellarräume wie Gele (Ostwald 1919). Dabei überlagern sich zwei Faktoren: Der wahre osmotische Druck, der nach Vant'Hoff den Gasgesetzen gehorcht, ergänzt sich mit einem zusätzlichen Solvations- oder Quellungsdruck zum kolloidosmotischen Quellungsdruck (Ostwald 1929). Dieser kann bis zu $^3/_4$ des gesamten Drucks betragen. Mizellare Alginatsole zeigen starke Quellbarkeit.

Abb. 4 zeigt den kolloidosmotischen Quellungsdruck der Sole 1, 2 und 3 von Versuch I als Steighöhe im Osmometer.

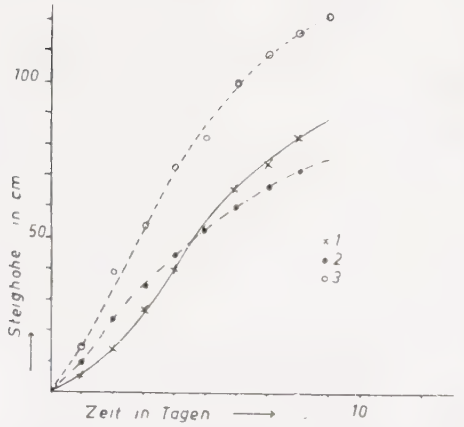



Abb. 4. Kolloidosmotischer Quellungsdruck von thermisch abgebautem Na-Alginatsol als Steighöhe in cm.
1 = nicht erhitzt.
2 = 10 Std. auf 100 C erhitzt
3 = 20 Std. auf 100 C erhitzt

Das Sol der Kontrolle 1 zeigt die für quellende Kolloide typische S-Kurve. Der Druck der thermisch abgebauten Sole 2 und 3 steigt schneller an. Er ist beim Sol 2 bis zum 5. Tag, beim Sol 3 bis zum 9. Tag größer als beim nicht erhitzten Sol. Den anfänglich stärkeren Druck der Sole 2 und 3 führen wir auf größeren osmotischen Druck zurück. Dieser ist hier darum größer als beim nichterhitzten Sol, weil infolge Kettenabbruchs die Zahl der osmotisch wirksamen Teilchen größer geworden ist. Dieser Kettenabbruch ließ sich außerdem durch Vermehrung der organischen Substanz im Außenwasser der thermisch abgebauten Sole nachweisen. Bei Sol 1 ist dagegen der Quellungsdruck größer. Dieser stellt sich langsam ein, hat am 5. Tag bereits den Druck von Sol 2 erreicht und stieg bei anderen Versuchen noch am 15. Tag schwach an. Die Sole 2 und 3 dagegen zeigen nach 9 Tagen keinen weiteren Anstieg, sondern fielen bald ab, weil die konzentrationsvermindernde Rotationsdiffusion bei Solen kürzerer Teilchen stärker ist.

Nach den Ergebnissen dieses Versuches ist es nicht ausgeschlossen, daß die Alginatmizellen aus aggregierten Ketten bestehen und damit die von Kertesz 1939 für Pektine geforderte Sekundärstruktur haben.

*5. Veränderungen der ionotropen Gele*

In den Abbildungen bringen wir die ionotropen Gele aus den polymerhomologen Solen der Versuche I und II. Abb. 5 zeigt die Veränderungen von Form und Struktur der ionotropen Gele der Fraktionen 1 bis 5 des Versuchs I. In Abb. 8 sehen

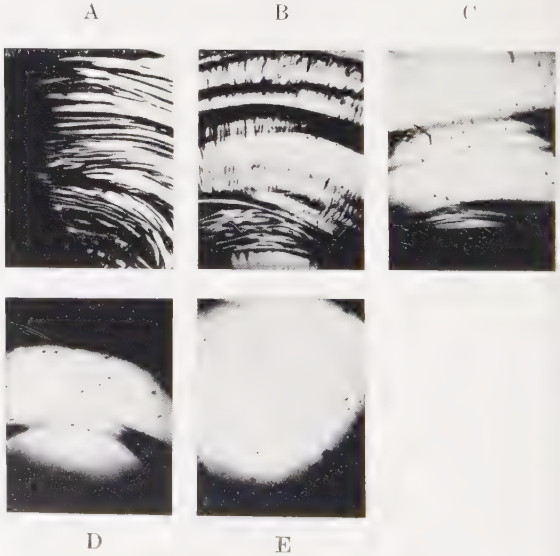



Abb. 5. Strukturen ionotroper Pb-Alginatgele thermisch abgebauter Solfraktionen.
A = tangentiale Strukturen bei nicht erhitztem Sol.
B = Mehrphasengeltyp bei 10 Std. auf 100 C erhitztem Sol.
C, D u. E = uncharakteristische Strukturen bei 20, 30 und 40 Std. erhitzten Solen.
Lichtmikroskopisch, 25 fach

wir das entsprechende von Versuch II, und zwar von den Fraktionen 4, 5 und 6. Gegenion ist in beiden Fällen Blei.

Bei einem Vergleich fallen erhebliche Unterschiede auf. Hauptsächlich sind diese darauf zurückzuführen, daß in Versuch I die thermisch abgebauten Sole direkt in das ionotrope Gel überführt wurden und daher Teilchen sehr unterschiedlicher Kettenlänge enthalten, während die Gele des Versuchs II aus den langkettigen Anteilen allein entstanden sind. Cet. par. durchgeführte Versuche ergaben hier Gele annähernd gleicher Struktur.

Das ionotrope Blei-Alginatgel des langkettigen Sols der Kontrolle von Versuch I hat schalige Struktur. Diese ist für stark richtende Ionen beim Geltyp I charakteristisch (Abb. 5A). Die Gele der kurzkettigen Sole 3, 4 und 5 sind uncharakteristisch strukturiert (C, D u. E). Dazwischen liegt das Gel aus 10 Std. erhitztem Alginatsol der Fraktion 2 (B), mit radialer Struktur und sichelförmigen, tangential angeordneten Sektoren. Diese Umkehr der sichtbaren Struktur von tangential in radial tritt reproduzierbar immer dann auf, wenn die Sole Teilchen verschiedener Art enthalten (vergl. Thiele u. Micke 1950). In Anlehnung an eine ähnliche Erscheinung bei der Strömungsdoppelbrechung von Pektinstoffen, die Snellman u. Säverborn 1940 Mehrkomponenten-Typ genannt haben, bezeichnen wir diesen Geltyp als einen Mehrphasen-Geltyp. Daß die Heterogenität der Solteilchen die Ursache ist, läßt sich beweisen. Mischt man unbehandeltem Alginatsol etwas abgebaute Alginsäure oder die monomere Uronsäure bei, erhält man den Mehrphasen-Geltyp ebenfalls. Dieser ist damit ein empfindlicher Indikator für die Heterogenität der Solteilchen.

Er tritt auch bei Anwesenheit von Neutralsalzen und Neutralstoffen im Sol auf, Bereits nach 20 Minuten Erhitzen eines neutralen Alginatsoles auf 100 Grad zeigen ionotrope Gele radiale Struktur. Die Form dieser Strukturen, die denen ähnlich sind, welche schon bei Anwesenheit von 0,001 Mol Neutralsalz im Sol auftreten können, ist spezifisch für die jeweilige Stoffgruppe und kann bei einiger Übung auseinander gehalten werden, vergl. Abb. 6 u. 7. Abb. 7 zeigt ein ionotropes Gel aus Na-Pektinat mit Zn als Gegenion. Die äußeren radialen Filamente haben in sich eine tangentiale Struktur.

Wir erklären diese Erscheinung durch Unterschiede in der Flockbarkeit. Haben stofflich gleichartige Teilchen eine unterschiedliche Kettenlänge, so haben diese auch unterschiedliche Flockungsschwellenwerte. Wir nehmen an, daß es dadurch zu Entmischungen kommt, indem die langkettigen Anteile zeitlich schneller geflockt werden und die kurzkettigen Anteile angereichert werden. Steigt die Elektrolytkonzentration an, so flocken auch diese Anteile, bilden aber Membranen mit anderen Eigenschaften. Dieser Vorgang wiederholt sich und ergibt die veränderte Struktur.

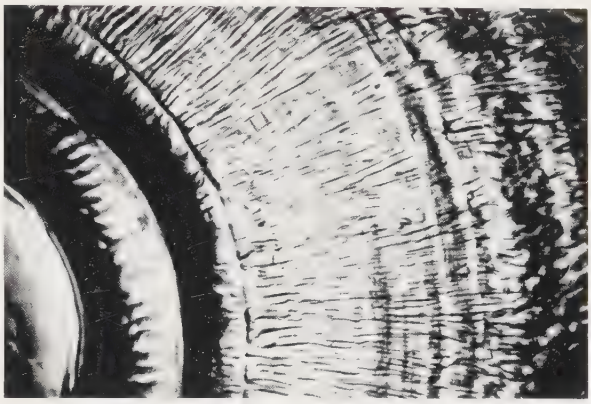


Abb. 6. Radial-tangentiale Gelstrukturen beim Mehrphasen-Geltyp.
36fache Vergrößerung von Gel B in Abb. 5, Lichtmikroskopisch.

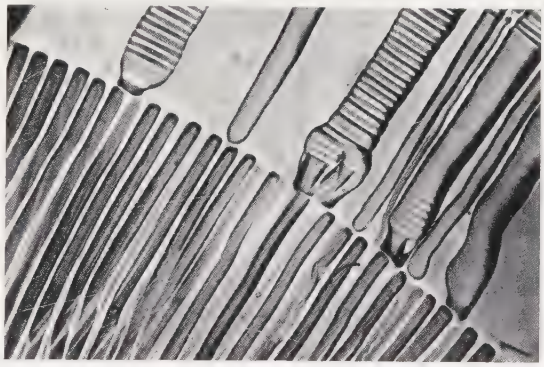
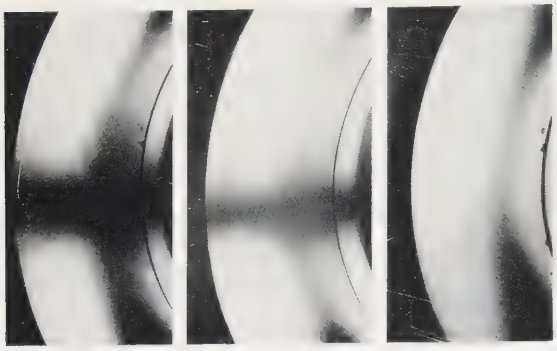


Abb. 7. Radiale und radial-tangentiale Gelstrukturen beim Mehrphasen-Geltyp eines ionotropen Zn-Pektinatgels aus heterodispersem Na-Pektinatsol.
28fach, polarisiertes Licht mit Quarzkeil.

Nach 20-stündigem Erhitzen auf 100 Grad sind nicht mehr viele langkettige Alginatteilchen im Sol. Das Gel zeigt keinen Mehrphasen-Geltyp mehr. Mit fortschreitender Versuchsdauer gehen Abnahme von Härte und Elastizität und Zunahme von Trübung einher, bis schließlich kein Gel mehr gebildet wird.

Andere Strukturen zeigen die Gele des Versuchs II, Abb. 8. Sie sind homogen, weil die Teilchen entweder nicht mehr aggregiert sind oder sich als kürzere Ketten besser parallelisieren lassen. Weil hier keine kleinen Kettenbruchstücke vorliegen, bildet sich kein Mehr



A B C

Abb. 8. Ionotrope Pb-Alginatgele von A 10 Min. B 20 Min. und C 30 Min. sauer hydrolysierter Alginsäure. Glatte Begrenzung der Gele gegen das Sol, Verminderung der ionotropen Doppelbrechung und Zunahme der Reflektion infolge Trübung.

phasen-Geltyp. Dieser entsteht demnach nur bei größerem Unterschied der Kettenlänge. Wir erkennen ferner, daß keine Vorzone gebildet wird.

Mit der Abnahme der Kettenlänge nimmt die Trübung der Gele zu. Langkettige Polyuronsäuren geben hyaline, gequollene Uronate, wie etwa das Gel des Kontrollversuchs von unbehandelten Solen. Oligo-Galakturonsäuren bilden kristalline Metallsalze (Altermatt u. Deuel 1952). Salze von Polyuronsäuren, deren Kettenlänge zwischen diesen beiden Extremen liegen, sind mehr gelartig oder mehr kristallin, aber immer trübe.

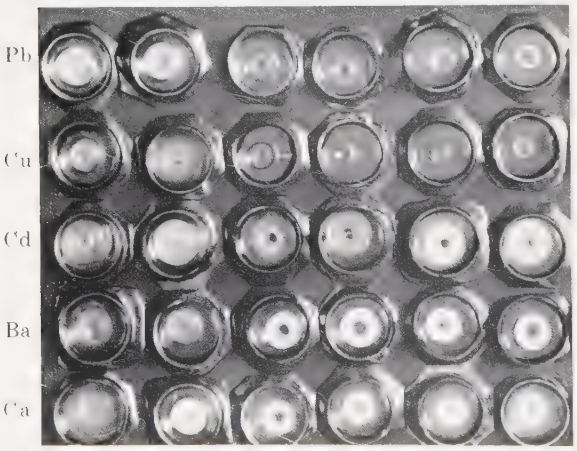



Abb. 9. Ionenspezifische Zunahme der Trübung einer polymerhomologen Reihe von Na-Alginat durch hydrolytischen Abbau durch Säure. Von links nach rechts: 1 nicht hydrolysiert als Kontrolle, 2 = 3 Min., 3 6 Min., 4 = 10 Min., 5 = 20 Min., 6 = 30 Min. hydrolysiert.
Durch eine gedachte Diagonale von rechts oben nach links unten getrennt, befinden sich die getrübten Gele im rechten, die nichtgetrübten Gele im linken Dreieck. Keine Trübung bei Pb bis Frakt. 6, Trübung bei Ca bereits bei Frakt. 2.

Abb. 9 zeigt die ionotropen Gele des Versuchs II. Von links nach rechts nimmt die Kettenlänge ab. Es sind die Fraktionen 1—6. Von oben nach unten sind die Gele nach der Reihe Pb, Cu, Cd, Ba und Ca angeordnet. Links außen sind also die Gele der nichthydrolysierten Sole zur Kontrolle. Während die Gele von Pb und Cu erst bei der Solfraktion 6 schwach trübe sind, ist Ca-Alginat bereits beim zweiten schwachhydrolysierten Sol nicht mehr hyalin. Die Trübung von Cd beginnt bei Nr. 5, die von Ba bei Nr. 3. Daraus ist zu ersehen:

Trübung und Koagulationsempfindlichkeit sind in der gleichen Weise ionenspezifisch wie der Gangunterschied der ionotropen Doppelbrechung. In dem Maße, wie die Doppelbrechung abnimmt, steigt die Trübung an. Flockungsschwellenwert und ionotrope Doppelbrechung verlaufen symbath.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der ionotropen Doppelbrechung von der Kettenlänge beim Alginat zeigen, daß eine Kettenverkürzung eine Abnahme der ionotropen Doppelbrechung zur Folge hat. Diese Abnahme ist nicht für alle Alginate gleich groß. Sie ist ionenspezifisch. Mit den von uns bisher verwandten Methoden ist es nicht möglich, quantitative Beziehungen abzuleiten mit dem Ziel, eine spezifische Doppelbrechung (Signer 1936) aufzufinden. Gemessen an der ionotropen Doppelbrechung, der Zunahme der Aldehyd-Endgruppen und der Viskosität, scheint kein großer Unterschied zwischen dem sauren und dem thermischen Abbau von Alginat zu bestehen. Die kolloid-chemische Alterung oder spontane Depolymerisation nach Aenlle hat immer eine echte hydrolytische Kettenverkürzung zur Folge und kann nicht allein einer Desaggregation zugeschrieben werden. Einen Mehrphasen-Geltyp erhält man auch dann, wenn längere Zeit gealterte Sole in ionotrope Gele umgewandelt werden. Wir können daraus schließen, daß die Alterung zu Teilchen sehr unterschiedlicher Kettenlänge führt. Das Quellungsverhalten, sowie die Tatsache, daß sich die Viskosität von Alginatsolen mechanisch reversibel verändern läßt, spricht dafür, daß Alginate eine Sekundärstruktur haben. Ob eine Desaggregation ohne Kettenverkürzung oder eine Kettenverkürzung ohne Desaggregation möglich ist, muß noch untersucht werden. Der Versuch, zur Klärung dieser

Frage wasserstoffbrückenlösende Verbindungen wie Harnstoff oder Thioharnstoff (Pilnik 1946) zu verwenden, ist bei der Bildung ionotroper Gele darum nicht möglich, weil diese Stoffe zum Mehrphasen-Geltyp führen.

### *IV. Dissoziation und Ordnungsgrad*

Anisometrische Kolloide bilden beim Eindiffundieren von Ionen in ein Sol nur dann anisotrope Gele, wenn sie ionische Gruppen tragen, welche dissoziiert sind. Mit der zwar quellbaren, aber schwach dissoziierten, schwerlöslichen Alginsäure erhält man daher nur isotrope Gele. Erst nach ihrer Überführung in ein stärker dissoziiertes Alkalisalz können sich chemogene, ionotrope Gele bilden.

In Analogie zu dem auftretenden Viskositätsmaximum bei der Neutralisation von Polyuronsäuren (Heen 1938 für Alginsäure, Edson 1928 für Pektinsäure) vermuteten wir, daß auch der Grad der ionotropen Richtbarkeit mit steigender Dissoziation zunimmt. Nach neueren Ansichten über die Ursachen der Viskositätsänderungen bei der Neutralisation von Polysäuren (Fuoss 1948, Peterlin 1952 u. a.) führt die Erhöhung der Ladung zu einer Streckung der Teilchen. Die Erkenntnisse von Mark und Mitarbeitern anwendend, vermuten Pauli und Sternbach 1938 auch beim Alginat eine Streckung und Entfaltung der um eine mittlere Schleifengestalt pendelnden Teilchen. Untersuchungen von Pilnik 1946 über die Strömungsdoppelbrechung von Pektinen lassen außerdem die Annahme zu, daß den gestreckten Teilchen ein größeres Inkrement optischer Anisotropie zukommt.

Bei der Ausflockung zu einer Membran werden sich daher die gestreckten Teilchen optisch wie mechanisch anders verhalten als die geknäulten. Zur Erklärung dieser Annahme dient das Schema in Abb. 10. Diese Gedanken führten zu folgenden Versuchen.

#### *1. Alginsäure*

Alginsäure als Poly-Mannuronsäure ist eine verhältnismäßig starke Säure. Wie beim Pektin (Deuel 1943) kann man keinen absoluten K-Wert ermitteln, sondern nur eine von der Ladungsdichte der Teilchen abhängige scheinbare Dissoziationskonstante (Pauli u. Sternbach 1938). Alginsäure hat etwa die Stärke der Weinsäure (McDowell 1952). In der azidoiden Form

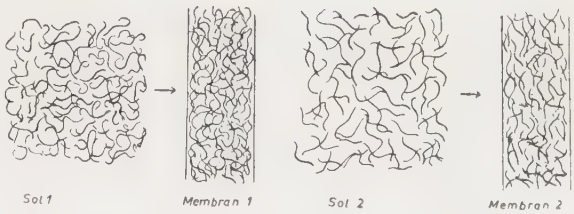



Abb. 10. Schematische Darstellung der Struktur ionotroper Membranen in Abhängigkeit vom Streckungsgrad der Solteilchen. Sol 1 = stark geknäult. Membran 1 = schwächer anisotrop, Sol 2 = weniger geknäult, Membran 2 = stärker anisotrop.

sind nur wenige Karboxylgruppen dissoziiert. Der Versuch, diese durch Neutralisation mit Natronlauge oder Soda unvollständig, aber gleichmäßig mit Na abzusättigen, um so Na-Alginatsole verschiedener $p_H$-Werte herzustellen, erweist sich als schwierig. Man erhält bei der Einstellung einer Alginsäuresuspension auf beispielsweise $p_H$ 5.5 auch bei guter mechanischer Durchmischung und nach längeren Wartezeiten keine homogenen Sole. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß sich ein Teil der Alginsäurefasern dabei bereits vollständig in das stark ionisierte Salz umgewandelt hatte, während ein anderer Teil noch fädig ungelöst vorlag.

Säurezugabe zu einem neutralen Alginatsol führt an der Eintropfstelle zur Bildung unlöslicher Alginsäurekoagulate. Diese sind auch durch starkes Schütteln nicht aufzulösen. Auch auf diese Weise ist es nicht möglich, den $p_H$-Wert eines Alginatsols einheitlich herabzusetzen. Wir haben daher eine Reihe von Alginatsolen fallender $p_H$-Werte durch Membranhydrolyse dargestellt.

Bei der Membranhydrolyse von salzartigen Polyelektrolyten diffundieren monomere Ionen durch die Poren der Membran in das Außenwasser. Dieses wird in dem Maße alkalisch, wie die Innenflüssigkeit sauer wird. Nach einiger Zeit wird das Kolloidion unlöslich und fällt aus. Bei $p_H$-Werten zwischen 4.1 und 3.8 fällt Alginsäure unlöslich aus.

Nach diesem Verfahren hergestellte saure Alginatsole wie auch hochgequollene Alginsäure zeigen nicht die oben beschriebene Löslichkeitshysterese. Bei nicht frisch gefällter Alginsäure ist diese immer zu beobachten. Die Bestimmung der Titrationsazidität zum Zwecke der Feststellung des Äquivalentgewichtes von Alginsäure ist daher nach Cameron, Ross und Percival 1948 nur durch Basenüberschuß,

Erwärmen und Rücktitration möglich. Bei unseren Solen läßt sich jeder gewünschte $p_H$-Wert einstellen, wenn genügend geschüttelt wird.

Beim Dialysieren von Alginat und Pektat sinken infolge von Entladung Viskosität und $p_H$-Wert. Nachfolgende Neutralisation ergibt Sole verminderter Viskosität. Für die Reindarstellung unserer Präparate zogen wir daher mehrfaches Umfällen vor. Bei quantitativen Versuchen müssen außerdem die konzentrationsvermindernden Faktoren Quellung und Rotationsdiffusion berücksichtigt werden. Die Volumzunahme der Sole durch Quellung ist oftmals bei Alginat so groß, daß die Membran zerstört wird.

*Experimentelles*

Na-Alginatsol von der Konz. 1,36%, dem $p_H$-Wert 6,8 und der Viskosität $\eta_{rel}$ 175,6 (20° C) wurde zu je 100 ml in Dialysierschläuche gefüllt und gegen destilliertes Wasser dialysiert. Je zwei Ansätze wurden nach 4, 11 und 18 Tagen herausgenommen und bis zum Versuchsende bei +2° C aufbewahrt. Am 19. Tage wurden alle Sole einschließlich der Kontrolle auf die gleiche Konzentration von 0,59–0,61% verdünnt. Dann wurden Viskosität, $p_H$-Wert und Na-Gehalt bestimmt. Der Na-Gehalt wurde gravimetrisch und auch flammenphotometrisch gemessen*). Von den ionotropen Gelen aller Fraktionen wurde schließlich der Gangunterschied gemessen.

Tabelle 3

Membranhydrolyse bei Na-Alginat

| Ansatz nach Tagen | $p_H$ elektr. ($y$) | Viskosität $\eta_{rel} \cdot 2$ | Na-Gehalt in % flammenphotometr. | Na-Gehalt in % gravimetr. $Na_2SO_4$ | Na in % d. Theorie ($z$) | Ionotrope Dop.-brechg. in mμ bei Cu | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kontr. | 6,7 | 39,4 | 10,32 | 10,44 | 89,5 | 70,6 | 58,5 |
| 4 | 5,9 | 36,0 | 8,10 | 8,02 | 70,2 | 67,2 | 53,6 |
| 11 $x$ | 4,9 | 24,1 | 4,23 | 4,36 | 36,4 | 53,5 | 24,7 |
| 18 $x$ | 4,6 | 21,2 | 2,68 | 2,41 | 23,2 | 26,9 | 16,0 |

$x$ – Alginsäureflocken, die sich beim Schütteln wieder auflösten.
$y$ = gemessen mit der Chinhydron-Elektrode.
$z$ — Die Errechnung der Werte für den Na-Gehalt in % der Theorie erfolgte auf Grund der Formel für die anhydrische Form des Monomeren $C_6H_8O_5$.
Berechnet: 11,61% Na
Gefunden: 10,53% Na
(Heen 1938)

Der Na-Gehalt in % der Theorie ist bezogen auf die flammenphotometrischen Werte.

Messungen der Reduktionskraft nach Willstätter u. Schudel ergeben keine unterschiedlichen Werte für die Sol-Fraktionen innerhalb der Fehlergrenzen. Ein hydrolytischer Kettenabbruch kann daher ausgeschlossen werden.

*) Für die Durchführung flammenphotometrischer Na-Bestimmungen danken wir dem Inst. f. physiol. Chemie d. Univ. Kiel.

Die gleichkonzentrierten Sole verschiedener $p_H$-Werte ergeben nach der Neutralisation mit NaOH annähernd gleiche Werte für die Viskosität. Die Viskositätsabnahme durch Ionenentzug ist also unter diesen Bedingungen reversibel.

Abb. 11 zeigt die Werte graphisch. Hier sind auf der Abszisse $p_H$ und Na-Gehalt, auf der Ordinate die ionotrope Doppelbrechung und Viskosität aufgetragen.

Man erkennt, daß bei steigendem $p_H$-Wert, also steigender Dissoziation der Karboxylgruppen, die ionotrope Doppelbrechung, welche den Ordnungsgrad der Fäden anzeigt, zunimmt. Umgekehrt finden wir ein Zurückgehen des Ordnungsgrades bis auf geringe Werte, wenn die Reaktion zunehmend saurer wird und die Dissoziation der COOH-Gruppe abgesunken ist. Die ionenspezifische Differenz der Gangunterschiede zwischen Cu und

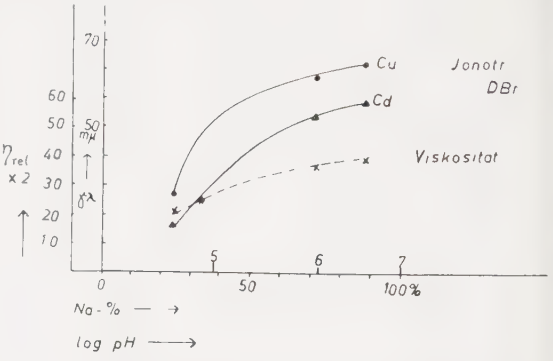



Abb. 11. Viskosität und ionotrope Doppelbrechung von Cu und Cd bei Zunahme des Dissoziationsgrades von Na-Alginat.

Cd ist nahezu unabhängig vom Dissoziationsgrad des Kolloids. Die Viskosität von Alginatsolen nimmt, wie auch Heen 1938 beobachtet hat, mit steigendem $p_H$-Wert zu. Dies ist der elektro-viskose Effekt. Eine Abnahme der Stärke der ionotropen Doppelbrechung bei $p_H$-Werten oberhalb 7, die in Analogie zu dem Verhalten der Viskosität (Heen 1938) zu fordern wäre, läßt sich nicht nachweisen, da bei alkalischer Reaktion durch Bildung von Metallhydroxyd die Gele trübe werden.

Die Wirkung der Einzelfaktoren Streckungsgrad, Dissoziationsgrad und Anisotropie-Inkrement läßt sich aus dem Kurvenverlauf nicht abgrenzen.

*2. Pektinsäure*

Ziel dieser Versuche ist wie unter 1. für die Alginsäure die Feststellung der Abhängigkeit der ionotropen Doppelbrechung von der Dissoziation.

Tabelle 4

Chemische Charakterisierung des verwendeten Pektin-Präparates

Hochverestertes Apfelpektin

| Gehalt in Gew.% | | Gewichts% Methoxyl | Veresterungsgrad |
|---|---|---|---|
| Wasser | 11,05 | Gesamtpektin ... 7,4 | = 47% $COOCH_3$ |
| Asche, bez. auf TrS. vor d. Reinigung | 3,11 | bez. auf aschenfreie Trs. | = 53% COOH |
| Asche, bez. auf TrS. nach d. Reinigung | 1,21 | Reinpektin ... 10,9 | = 67% $COOCH_3$ |
| Reinpektin, bez. auf TrS. nach d. Reinigung | 63,3 | bez. auf Trs. | = 33% COOH |
| Begleitstoffe inkl. Asche | 31,7 | $p_H$-Wert einer 1%igen Lösung nach Reinigung 3,1. | |

Um den Einfluß des Methoxylgehaltes auszuschalten, wurde dieser konstant gehalten, indem alle Versuche mit Veränderungen des Dissoziationsgrades mit dem gleichen Präparat durchgeführt wurden. Bei den Pektinen oder Pektinaten kommt es, wahrscheinlich auf Grund der auflockernden Wirkung der Methoxylgruppen (Lieser 1953, Kertesz 1951), nicht zu der beim Alginat beschriebenen Löslichkeitshysterese. Gleichkonzentrierte Sole mit unterschiedlicher Zahl dissoziierter Gruppen lassen sich daher auf einfache Weise durch Neutralisieren darstellen.

*Experimentelles*

Je 3 g gereinigter, lufttrockener Substanz wurden in 150 ml dest. Wasser angequollen, gelöst, filtriert und zu 200 ml aufgefüllt. Die Lösungen, die einen $p_H$-Wert von 3,1 hatten, wurden mit n/10 NaOH neutralisiert und dann mit Wasser auf die gleiche Konzentration von 1,2% gebracht. Die Trübung der Sole sank mit steigendem $p_H$-Wert. (Chinhydron-Elektrode). Zwischen Zugabe der Lauge und der $p_H$-Messung ließen wir unter starkem Umschütteln etwa 2 Stunden vergehen. Nach Kertesz tritt unterhalb $p_H$ 6,8 keine Entesterung ein. Mit den Solen von 5 unterschiedlichen $p_H$-Werten wurden dann ionotrope Gele dargestellt und der Gangunterschied für Pb- und Cu-Pektinat gemessen, Abb. 12.

Wenn die Dissoziation der COOH-Gruppen beim Pektinat zunimmt,

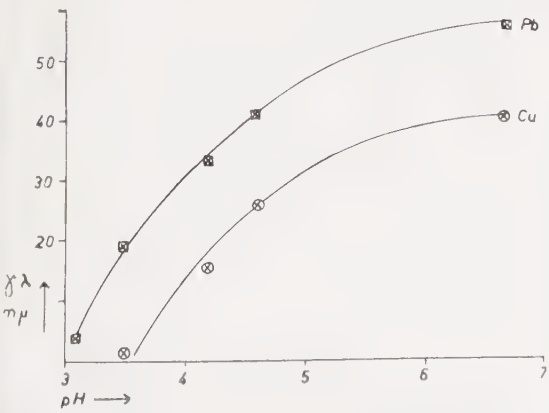



Abb. 12. Anstieg der ionotropen Doppelbrechung von Pb und Cu bei der Zunahme des Dissoziationsgrades von Na-Pektinat.

steigt die ionotrope Doppelbrechung an. Ein deutliches Maximum liegt in der Nähe des Neutralpunktes vom Wasser. Die Abhängigkeit der ionotropen Doppelbrechung von der Dissoziation ist nicht linear. Die Kurve stellt auch keine andere einfache Funktion beider Meßgrößen dar. Sie läuft etwa symbath mit der Kurve für die Viskosität (Deuel 1943).

*3. Methoxylgehalt und Ordnungsgrad*

Bei Pektinaten kann die Anzahl der koagulationsempfindlichen Karboxylgruppen auch verändert werden, indem bei konstanter Dissoziation der Veresterungsgrad verändert wird. Von den bei der Entesterung hochveresterter Pektine zusätzlich freiwerdenden Karboxylgruppen ist ein Einfluß auf die ionotrope Doppelbrechung zu erwarten. Ihr Maximalwert sollte bei einem vollständig entesterten Präparat, also dem Me·-Pektat, erreicht werden. Weiterhin soll die Frage geklärt werden, ob die Inaktivierung von Karboxylgruppen durch Herabsetzen der Dissoziation die gleiche Wirkung auf die ionotrope Doppelbrechung hat wie die Erhöhung der Zahl der Methoxylgruppen. Nach Deuel und Eggenberger 1950 ist die Viskositätserhöhung mit steigendem Veresterungsgrad beim Pektinat auf eine Streckung der Teilchen zurückzuführen. Dies könnte zu einer Vergrößerung des Anisotropie-Inkrementes der Teilchen führen.

Um in den folgenden Versuchen die übrigen beeinflussenden Faktoren wie Dissoziation, Kettenlänge, Aggregation und die Menge der Ballaststoffe konstant zu halten, wurden alle Versuche mit dem gleichen Ausgangsstoff und beim gleichen $p_H$-Wert angestellt.

*Experimentelles*

Gereinigtes Pektin des Handels wurde durch wiederholtes Umfällen mit Salzsäure-Alkohol nach Hinton 1940 von Begleitstoffen bestmöglich getrennt. Danach

erfolgte die Entesterung durch alkalische Verseifung der $COOCH_3$-Gruppen nach Kertesz 1951. Ein gleichzeitiger Kettenabbau kann bei Anwendung dieser Methode gering gehalten werden. Gleichkonzentrierte Sole wurden mit n-NaOH auf folgende $p_H$ Werte gebracht. Nach 8 Stunden wurden die $p_H$-Werte erneut gemessen.

Tabelle 5

Alkalische Entesterung von Pektinat

| 1 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| | $p_H$-Wert nach Alkalizugabe | $p_H$-Wert nach 8 Std. Zimmertemperat. | Konzentration zu 2 (nach Filtration) |
| a | 5,5 | 5,5 | 2,48% |
| b | 7,3 | 6,0 | 2,59% |
| c | 7.8 | 6,3 | 2,64% |
| d | 8.1 | 7,4 | 2,70% |

Bei c und d traten nach der Alkalizugabe rotbraune Verfärbungen auf, obwohl die Gefäße sofort verschlossen wurden. Vermutlich handelt es sich um geringfügige Oxydation. Nach 8-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die ursprünglich gleichkonzentrierten Sole filtriert und erneut ihre Konzentration bestimmt. Wie die Werte in Rubrik 3 der Tab. 5 zeigen, nahm die Trockensubstanz mit steigendem $p_H$-Wert von 2,48 bei der Kontrolle bis 2,70% zu. Das bedeutet, daß die Löslichkeit der Pektinate mit steigendem $p_H$-Wert zunimmt.

Die zunehmend entesterten Fraktionen wurden dann mit 60%igem Äthanol ausgefällt, mit frischem Alkohol (75%) nachgewaschen, dieser durch Äther verdrängt und nach scharfem Absaugen im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Aus diesen Fraktionen hergestellte Sole wurden zur Bestimmung des Veresterungsgrades nach Deuel 1943 analysiert. Durch den ionotropen Versuch mit 1%igen Solen, die einheitlich auf $p_H$ 5,8 gebracht worden waren, wurden die Werte für die ionotrope Doppelbrechung gemessen und als Gangunterschied in $m\mu$ angegeben. Als Nebenion diente gleichmäßig Nitrat. Für einige Gegenionen zeigt die Kurve in Abb. 13 die Beziehungen graphisch auf.

Die ionotrope Doppelbrechung steigt mit fallendem Methylierungsgrad, also zunehmender Zahl von COOH-Gruppen an. Die Zunahme von flockungsinaktiven $COOCH_3$-Gruppen vermindert also den Ordnungsgrad bei der Entstehung ionotroper Gele. Innerhalb der angegebenen Fehlergrenze für die Werte des Gangunterschiedes ist ein lineares Ansteigen der Doppelbrechung mit der Verminderung der Methoxylgruppen zu ersehen. Cet. par. können daher aus dem Gangunterschied der ionotropen Doppelbrechung Rückschlüsse auf den Veresterungsgrad der Pektinate gezogen werden. Abb. 12 zeigt dagegen eine exponentielle Zunahme des Gangunterschiedes mit der Erhöhung der Dissoziation. Die Wirkung von Dissoziationsgrad und der Zahl der freien COOH-Gruppen ist also verschieden. Der unterschiedliche Kurvenverlauf läßt darauf schließen, daß das Verhalten von Methoxylgruppen und nicht dissoziierten Karboxylgruppen gegenüber Elektrolyten sich unterscheidet. Eine andere Erklärung wäre die Annahme von unterschiedlichen Anisotropie-Inkrementen der Teilchen, da mit steigendem Methylierungsgrad eine Streckung der Ketten eintritt (Deuel und Eggenberger 1950).

Die Trübung der ionotropen Gele nimmt mit steigendem Methoxylgehalt des Pektinats zu, die Festigkeit nimmt entsprechend ab.

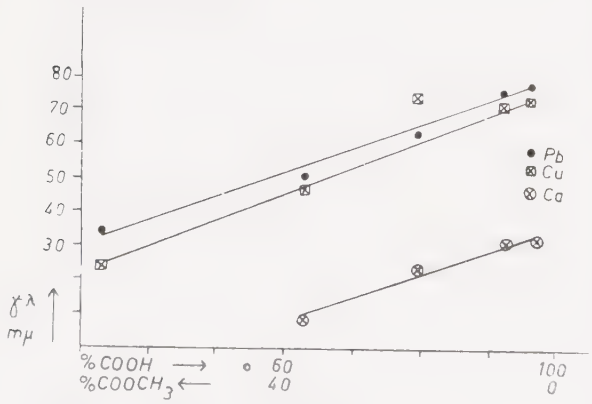



Abb. 13. Ionotrope Doppelbrechung von Pb, Cu und Ca bei Abnahme des Veresterungsgrades von Na-Pektinat.

*4. Solkonzentration*

Die ionotrope Richtkraft eines Gegenions ist für stärker dissoziierte Polyelektrolyte größer als für schwächer dissoziierte. Bei Erhöhung der Konzentration wirken elektrostatische, interionale Kräfte zwischen den Teilchen. Dadurch sinkt die Dissoziation. Wie andere Stoffe könnten Polyuronsäuren dabei Mizellen oder Aggregate bilden, (Kertesz 1939). Infolge gegenseitiger Beeinflussung der Teilchen ist so die Viskosität bei Pektinen erst unterhalb 0,05 % der Konzentration linear proportional (Lotzkar, Owens et al. 1944).

In den folgenden Versuchen sollte festgestellt werden, ob sich bei Erhöhung der Solkonzentration entweder die relative Abnahme der Dissoziation oder die Zunahme der Aggregation auf die ionotrope Doppelbrechung auswirkt.

Wir stellten ein 1%iges Na-Alginatsol her und daraus durch Verdünnung 0,75-, 0,50- und 0,25%ige Sole. Bei Verwendung von $CO_2$-freiem Wasser konnten $p_H$-Veränderungen vermieden werden. Mit je 2 ml wurde dann der ionotrope Versuch durchgeführt. Die Elektrolytlösung war in diesem Falle nur 0,15 m. Da-

durch wurde erreicht, daß auch bei der kleinsten Konzentration noch Sol im Überschuß blieb. Nach der Messung des Gangunterschiedes wurden die Gele wie bereits beschrieben gewogen, gequollen und ihre Alginsäuremenge bestimmt.

Die Kurven in Abb. 14 zeigen die Zunahme der gemessenen Gangunterschiede von Alginatgelen, die aus Solen steigender Konzentration entstanden sind. Die Gele werden mit fallender Konzentration größer. Das bedeutet, daß sie weniger doppelbrechende Substanz pro Raumeinheit enthalten. Das erklärt die Abnahme der Werte für den gemessenen Gangunterschied. Bezieht man diese Werte jedoch auf gleiche Konzentration, so ist bis zu einer Konzentration von 0,7 % ein Anstieg der relativen Doppelbrechung zu bemerken, Abb. 15.

Fallende Konzentration bedingt größere räumliche Entfernung der Teilchen im Sol.

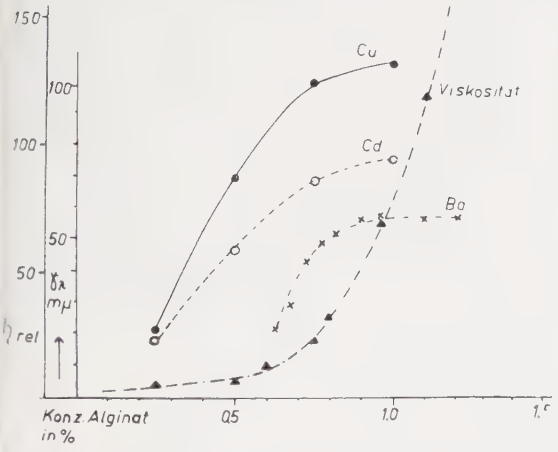



Abb. 14. Abnahme der gemessenen Doppelbrechung ionotroper Gele von Cu, Cd und Ba bei Verminderung der Alginatsol-Konzentration.

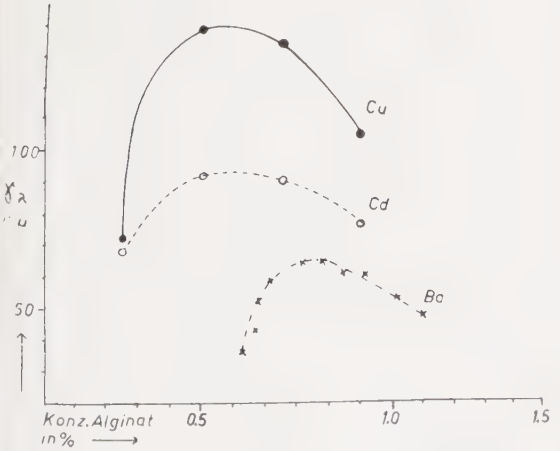



Abb. 15. Zunahme der relativen Doppelbrechung ionotroper Gele von Cu, Cd und Ba bei Verminderung der Alginat-Konzentration.

Daraus entstehende Gele könnten daher unterschiedliche Formdoppelbrechung aufweisen. Ohne Eliminierung dieses Faktors ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die Zunahme der relativen Doppelbrechung auf die Erhöhung des Dissoziationsgrades der Alginate mit fallender Konzentration zurückgeführt werden kann.

Nach Erreichen eines Maximums fallen die Kurven wieder ab. Die Gelbildung wird durch die Solverdünnung begrenzt. Feste Gele bilden sich nur bis zu einer Konzentration von etwa 0,4 %. Ein weiterer Anstieg der Kurven mit abnehmender Konzentration ist daher nicht möglich. Wichtig ist der Anstieg der Kurven und das Maximum. Bei dem stärker richtenden Cu-Ion liegt das Maximum bei einer geringeren Konzentration als bei dem schwächer richtenden Ba. Das Maximum vom Cd liegt zwischen beiden Werten. Ionen mit großer Richtkraft vermögen also Teilchen, die räumlich weiter voneinander entfernt sind, besser zu richten als solche mit kleiner Richtkraft. Die Reihenfolge der Ionen für diesen Effekt ist die gleiche wie für ihren ionenspezifischen Gangunterschied, nämlich Cu < Cd < Ba.

Zum Vergleich ist in Kurve 14 der Abfall der Viskosität mit fallender Konzentration eingetragen. Eine Analogie des Kurvenverlaufs von Doppelbrechung und Viskosität oder ein Zusammenhang ist nicht zu erkennen.

Die Bestimmung ergab, daß in jedem Gel die gleiche Menge Alginsäure koaguliert worden ist. Die Gelgewichte vor der Quellung dagegen stiegen mit fallender Solkonzentration um fast 100 %. Für Gele aus 0,25 %igem Sol ließen sich keine reproduzierbaren Werte erhalten. Sie sind nicht mehr genügend fest. Die anschließende Quellung gleicht die Unterschiede im Gelgewicht wieder aus. Wir können annehmen, daß äquivalente Elektrolytmengen aus Solen bis zu 0,5 % Alginat absolut die gleiche Menge Alginsäure koagulieren. Aus sterischen Gründen erfolgt dies bei konzentrierteren Solen innerhalb eines kleineren Volumens.

### *VI. Fremdstoffe im Sol*

#### *1. Neutralsalze*

Anisotrope Kolloide können nur dann ionotrope Gele bilden, wenn sie dissoziierte, geladene Gruppen haben. Verminderung des Dissoziationsgrades ergibt daher einen Abfall der ionotropen Doppelbrechung.

Von dem Herabsetzen des $\xi$-Potentials durch andere Einflüsse ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Nach der Hydratationshypothese von Pauli ergibt erhöhte Ladung des Kolloidions eine erhöhte polare Adsorption, also auch Hydratation. Bei steigender Konzentration an Gegenionen durch zugesetztes Neutralsalz treten diese so nahe an die Kolloidoberfläche heran und dringen in sie hinein, daß sie durch ihre entgegengesetzte Ladung die polare Adsorption stören. Die Hydratation sinkt. Bei Viskositätsmessungen benutzt man daher Neutralsalze zur Ausschaltung des elektroviskosen Effektes. Die Viskosität sinkt bei kleineren Konzentrationen, bei höheren kommt es durch Dehydratisierung zur Ausfällung des Kolloids als Koagel: Aussalzeffekt. Nicht alle Neutralsalze haben die gleiche Wirkung (Donnan und Rose 1950).

Die verminderte Reaktionsfähigkeit teilentladener Alginatketten sollte daher eine Abnahme des Ordnungsgrades im ionotropen Gel hervorrufen. Thiele und Kienast 1952 konnten dies für $V_2O_5$ und Hg-Sulfo-Salizylsäure nachweisen. Neben dem Einfluß der Neutralsalze auf die ionotrope Doppelbrechung untersuchten wir im folgenden Versuch ihre Wirkung auf die Viskosität, um etwa vorhandene Analogien zu finden.

Wir versetzten $NH_4$-Alginatsol mit steigenden Mengen von LiCl bis zur Konzentration 1-normal. Anfänglich entstehendes Koagulat verschwand nach intensivem Schütteln. 24 Std. danach wurde die Viskosität gemessen. Die Endkonzentration an Alginat war 0,84%. In drei Parallelreihen stellten wir außerdem von jedem Ansatz ionotrope Gele mit $CdCl_2$ her und ermittelten die Doppelbrechung.

Abb. 16 zeigt die Verhältnisse graphisch. Die LiCl-Konzentration ist in Mol/Litr. logarithmisch auf der Abszisse, die Doppelbrechung in $m\mu$ und die relative Viskosität auf der Ordinate aufgetragen. Die Viskosität sinkt bei geringen LiCl-Konzentrationen ab, steigt aber ab 0,1 molar infolge beginnender Koagulation wieder an. Das Sol wird nach einigem Stehen thixotrop (vergl. Pilnik 1946 und Snellmann und Säverborn 1940). Die Doppelbrechung bleibt bei Konzentrationen bis 0,002 m unbeeinflußt, fällt aber dann nahezu linear mit steigendem Salzgehalt ab. Bei Beginn des Wiederanstiegs der Viskosität ist die Doppelbrechung fast auf null gesunken. Bis zu dieser Konzentration jedoch ist die Wirkung von LiCl auf Viskosität und ionotropen Ordnungsgrad gemessen an der Doppelbrechung annähernd die gleiche.

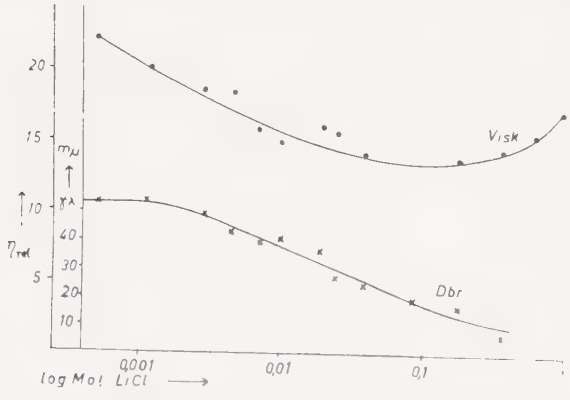



Abb. 16. Ionotrope Doppelbrechung und Viskosität von Na-Alginatsolen steigender LiCl-Konzentration

Steigende Neutralsalzkonzentration macht sich im Gel durch zunehmende Trübung bemerkbar. Außerdem weichen die Oberflächenstrukturen von denen reiner Alginate schon von einer LiCl-Konzentration von 0,0012 m an erheblich ab, Abb. 17. Ähnliche Strukturen wurden bereits bei Polydispersität der Solteilchen als Mehrphasengeltyp beschrieben.

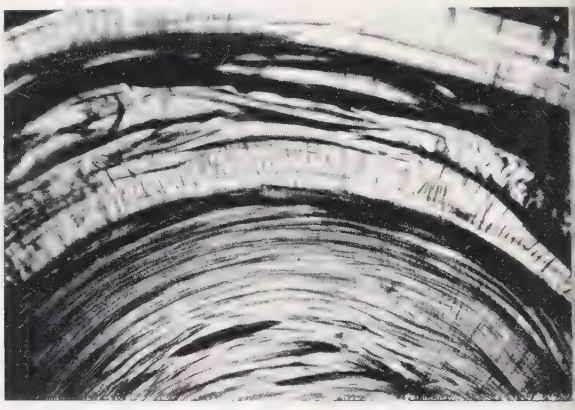


Abb. 17. Ionotropes Alginatgel mit 0,0012 m LiCl Mehrphasen-Geltyp durch Neutralsalz. Pol. Licht, 36fach.

Anwesenheit von 1-1-wertigen Elektrolyten führt ebenfalls zur Entstehung abnormer Strukturen. Die Ursache ist in beiden Fällen eine Heterogenität der dispersen Phase. Diese führt vielleicht zu Unterschieden der Benetzbarkeit der Membranen. Auch Entmischung in kleinsten Bereichen kann eintreten. Die Strukturen der verschiedenen Mehrphasen-Geltypen ähneln sich, können jedoch bei einiger Übung auseinandergehalten werden. Ihr Auftreten ist ein empfindlicher Indikator für den Fremdionengehalt in Alginatsolen. Verschiedene Salze lassen verschiedene Strukturen entstehen. Allen gemeinsam ist eine gewisse Heterogenität der Oberfläche des Gels.

Die annähernd isotropen Gele höherer LiCl-Konzentrationen zeigen verwischte weiche Konturen.

*. Hochpolymere, flockungsinaktive Begleitstoffe*

Die bisherigen Untersuchungen wurden mit Solen der weitgehend gereinigten Stoffe vorgenommen. In vivo ist mit diesen Reinheitsgraden und Konzentrationen nicht zu rechnen. Trotzdem können durch Entmischung in kleinsten Bereichen verhältnismäßig reine Stoffe vorliegen. Die Mikroheterogenität mancher kolloider Systeme ist bekannt (Bungenberg de Jong 1936, Stewart und Mühlethaler 1953).

Um uns weiter physiologischen Gegebenheiten zu nähern, verwendeten wir nun Sole mit hochpolymeren, flockungsinaktiven Begleitstoffen. Der Einfluß dieser Stoffe auf die ionotrope Doppelbrechung sollte untersucht werden. Wie wir gesehen haben, sind Polydispersität und Neutralsalzgehalt für die Ionotropie von Bedeutung. Beide Faktoren und anwesende Begleitstoffe ergaben auch bei der Strömungsdoppelbrechung Veränderungen (Pilnik 1946, Snellmann und Säverborn 1940). In weiterer Analogie zu dieser Erscheinung sollten auch Begleitstoffe die Entstehung ionotroper Gele beeinflussen.

Es ist die Frage zu beantworten, ob allein eine gewisse Mindestmenge an COOH-Gruppen, bezogen auf alle im Sol vorkommenden Stoffe, die Voraussetzung zur Entstehung ionotroper Gele ist oder ob die Verteilung der Karboxyle auf die Hauptvalenzketten von Einfluß ist. Die Ballaststoffe des Pektins sind wahrscheinlich teilweise hauptvalenzmäßig mit allen Polyuronidketten verbunden (Deuel et al. 1953). Im Gegensatz hierzu liegen bei Gemischen flockungsaktive Ketten neben völlig inaktiven vor. Im Hinblick auf die Zusammensetzung und die Struktur, wie sie Henglein 1950 und Bock 1943 für das Protopektin annehmen, wäre eine Klärung dieser Frage wichtig.

Hierzu diente zunächst der folgende Vorversuch:

Zu 1 %igem Na-Alginat wurde eine kleine Menge angequollener doppelbrechender Fasern von Zellulosemethyläther hinzugesetzt und das Gemisch in ionotropes Gel überführt. Abb. 18 zeigt, daß sich die Fäden bevorzugt parallel zu den Schichtlinien des ionotropen Gels angeordnet haben. Solbestandteile, die nicht aktiv an der Flockung teilnehmen, können demnach mechanisch mitgerichtet werden. Hierbei sollte es ein Maximum geben. Wird die Konzentration an Begleitstoffen zu

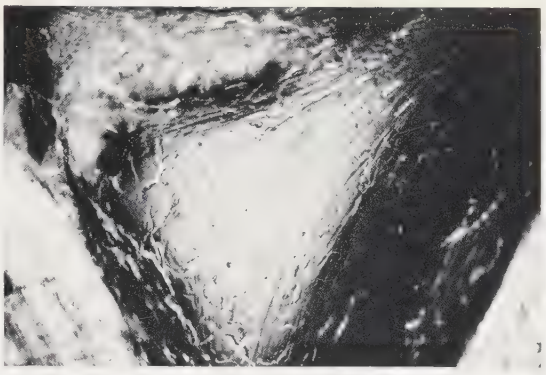


Abb. 18. Unlösliche, doppelbrechende Fasern von Zellulosemethyläther im ionotropen Cu-Alginatgel. Die Fasern sind mechanisch mitgerichtet worden und liegen bevorzugt parallel den Schichtlinien des Gels.

hoch, so werden die Vernetzungsstellen zu selten, als daß sie noch eine Teilchenorientierung ergeben könnten.

Auch die Mizellgestalt der anwesenden Begleitstoffe sollte die Stärke der Doppelbrechung beeinflussen. Verzweigte Makromoleküle müßten die Orientierung der Teilchen mehr behindern als gradkettige. Die Mindestkonzentration an flockungsaktiver Substanz wird für verschiedene Begleitstoffe verschieden sein.

Native, zellwandeigene Hemizellulosen wie Galaktan und Araban sind meist wasserunlöslich. Als Modelle hierfür wählten wir daher folgende Zusätze:

1. Dextrin (reinst Merck)
2. Lösl. Stärke (rein Merck)
3. Dextran (Darstellung nach Jeanes, William und Miers 1948 durch Einwirkung von Leuc. mesenteroides und L. dextranicum auf Saccharose*).

Von diesen Stoffen wurden nach längerer Dialyse jeweils 8%ige Sole hergestellt und in solchen Mengen einem 1,6%igen Na-Alginatsol zugesetzt, daß bei Versuch A und B die Alginatmenge konstant blieb, in Versuch C beide Konzentrationen variiert wurden. Nach intensivem Schütteln und Homogenisieren erfolgte dann der ionotrope Versuch mit Pb und Ca als Nitrat gelöst zu 0,3 molar.

Die Kurven 19–21 zeigen die Ergebnisse graphisch. Auf der Ordinate ist jeweils die Abnahme der Doppelbrechung in % aufgetragen, wozu die Doppelbrechung der Kontrollproben gleich Eins gesetzt wurde. Auf der Abszisse ist der Quotient Begleitstoff zu Alginat aufgetragen. Dabei ist Alginat gleich eins gesetzt. Die Zahlen sind Verhältniszahlen Begleitstoff zu Alginat.

Wir entnehmen dem Kurvenverlauf: Der Orientierungsgrad in ionotropen Gelen nimmt nicht linear mit steigender Konzentration an Begleitstoffen ab. Alle Kurven zeigen eine S-Form. Kleine Konzentrationen von

*) Dem Institut für Gärungsgewerbe Berlin danken wir für die Überlassung geeigneter Kulturen.

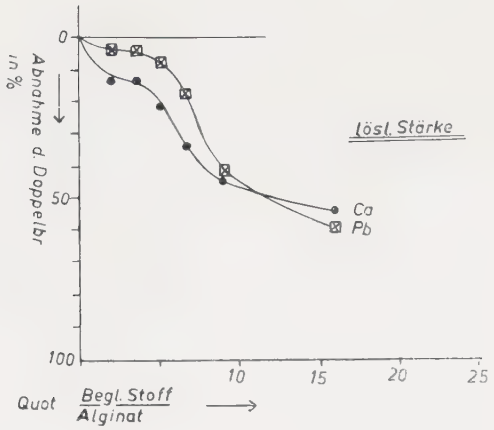



Abb. 19. Abnahme der ionotropen Doppelbrechung von Alginatgelen bei Anwesenheit von Dextrin als Begleitstoff im Sol.
0% Abnahme = maximale Doppelbrechung im Kontrollversuch.

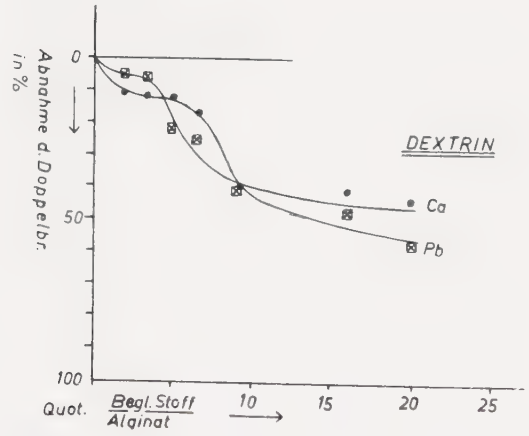



Abb. 20. Abnahme der ionotropen Doppelbrechung bei Anwesenheit von lösl. Stärke als Begleitstoff im Sol.

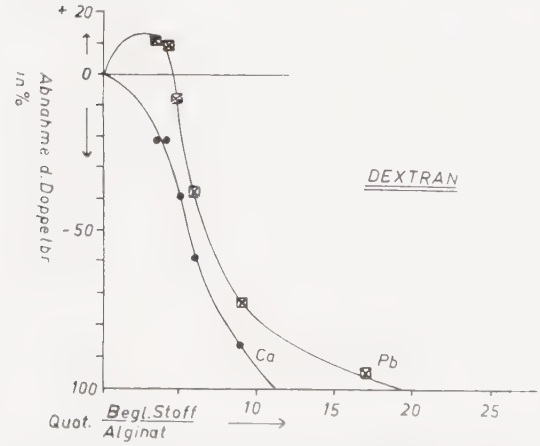



Abb. 21. Abnahme der ionotropen Doppelbrechung bei Anwesenheit von Dextran als Begleitstoff im Sol.

Begleitstoffen beeinflussen die Doppelbrechung nicht stark. Bei einem Verhältnis von etwa 1 : 5 beginnt sie annähernd logarithmisch abzufallen. Bei etwa 1 : 10 schwächt sich der Einfluß der Begleitstoffe wieder ab. Dextrin und lösliche Stärke wirken etwa gleich stark. Das entspricht der Verwandtschaft beider Stoffe. Zwischen Pb und Ca ist nur bei Dextran ein größerer Unterschied zu finden. Die Gele zeigen einen Mehrphasentyp und wurden zunehmend trüber und weicher.

Der Einfluß der Begleitstoffe auf den Orientierungsgrad der Gele ist unerwartet gering. So vermag ein 20-facher Überschuß von Dextrin den maximalen Orientierungsgrad nur um 44 bzw. 57 % herabzusetzen. Die Molekulargewichte der beiden Stärkefraktionen bestimmte Staudinger 1930 zu 50000 (Amylose) und 200000 (Amylopektin). Trotz der Verzweigung der Ketten haben beide auf die längeren Alginatteilchen weniger Einfluß als Dextran. Mischungsverhältnisse, die bei Dextrin erst einen Abfall der Doppelbrechung um 50 % hervorrufen, bewirken bei Dextran bereits Isotropie. Nach Levi, Hawkins und Hibbert 1942 hat Dextran ein Molekulargewicht von mehreren Millionen. Die anfängliche Zunahme der Doppelbrechung in Abb. 21 erklären wir so, daß kleinere Mengen Dextran passiv mitgerichtet werden. Das gleiche Vorzeichen dieses optisch anisotropen Materials bedingt eine Zunahme des Gesamtgangunterschiedes. Im Gegensatz zum Pb ist das schwächer richtende Ca hierzu nicht mehr imstande. Ob die Richtkraft vom Ca ausreicht, bei noch kleinerem Mischungsverhältnis flockungsinaktive Dextranfäden so zu orientieren, daß die Doppelbrechung verstärkt wird, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die stark hemmende Wirkung des Dextrans auf die Ausrichtung der Alginatteilchen bei größeren Mischungsquotienten hat wahrscheinlich sterische Ursachen. Längere Ketten sollten stärker hemmen als kürzere. Levi, Hawkins und Hibbert 1942 halten das Dextranmolekül für schwach verzweigt. Jeanes, Williams und Miers 1948 fanden aber Kristallinität im Debye-Scherrer-Diagramm und bezweifeln eine Verzweigung. Die anfängliche Zunahme der Doppelbrechung bei unseren Versuchen läßt sich durch Annahme stärkerer Verzweigung nur schwer erklären.

Hochmolekulare Begleitstoffe im Sol können zur Ausbildung eines festen, aber isotropen Hauptvalenzgels führen. Säurezugabe verstärkt die Doppelbrechung im Rahmen der vorgebildeten Strukturen. Gele mit hohen Konzentrationen an Begleitstoffen werden jedoch bei Säurezugabe weich und leicht zerstörbar. Ein durchgehendes Alginsäure-Netzwerk ist somit nicht mehr wahrscheinlich. Durch optische Untersuchungen ließ sich nicht entscheiden, ob eine bevorzugte Richtung der Alginatketten in diesen Gelen vorliegt. Entweder ist die Doppelbrechung des Alginats maskiert, oder der Überschuß an Dextran hat eine Orientierung verhindert. Diese Versuche sind zur Aufklärung der Struktur des Protopektins wichtig. (Vergl. 3. Teil dieser Arbeit)

### *VII. Ionotropie und Trocknung*

Nach Bechhold 1929 führt jede Membranbildung zu einem wasserärmeren Gebilde. Die ionotrope Membranbildung erfolgt chemogen, die dehydratisierenden Kräfte sind elektrostatischer Natur. Diese bewirken eine Teilchenorientierung. Mechanische Kräfte können ähnliche Wirkungen haben. Durch Wasseraustritt entstehen Xerogele, deren Textur Ähnlichkeit mit der von ionotrop entstandenen Gelen haben kann. Zocher und Albu 1928 bemerkten, daß beim Eintrocknen alkoholischer Lösungen von Dibenzoylzystin die Teilchen sich parallel lagern. Rinne beobachtet 1933 die Vorgänge beim Entquellen von Eiklar auf dem Objektträger. Er schloß, daß beim Entquellen eine zentrifugal wirkende Kraft die Teilchen parallel richtet. Die Ausrichtung erfolgt senkrecht zu dieser Kraft. Die Anwesenheit von optisch anisotropem Ovo-Globulin bewirkt die Entstehung negativer Sphäritendoppelbrechung des Xerogels. Für das Zustandekommen einer solchen Schrumpfungsdoppelbrechung sind nach Rinne kristallisationsähnliche Anlagerungsvorgänge an den Grenzflächen verantwortlich.

Wir stellten fest, daß diese Kräfte auch bei Polyuroniden und anderen Kohlehydraten wirksam sein können. Beim Eintrocknen eines Sols von Na-Alginat bei Zimmertemperatur entsteht eine Membran. Diese ist in der Aufsicht im Orthoskop isotrop und in Querschnitten aller Richtungen positiv zur Länge doppelbrechend. Sie hat damit Folientextur wie ionotrope Membranen. Geschieht der Wasserentzug bei höherer Temperatur, etwa bei 70 Grad oder über $P_2O_5$ im Vakuum, so trocknet das Sol nicht homogen ein. Es bildet sich ein nach innen zusammenschrumpfender Tropfen aus. Dieser kann annähernd Kugelform annehmen. Das wird begünstigt durch konkave Unterlagen, wie durch Verwenden von Uhrgläsern. Die dadurch wirksam werdende mechanische Kraft richtet die Teilchen parallel zur Tropfenoberfläche aus. Die Teilchen werden dann kontinuierlich oder diskontinuierlich in dieser Lage durch Dehydratisierung fixiert. Die Membranen zeigen wie ionotrop entstandene Gelscheiben des Typus 1 negative Sphäritendoppelbrechung (vergl. Teil 1 dieser Arbeit, Thiele und Andersen 1955). Wir schließen daraus, daß durch Mitwirkung der Oberflächenkräfte des Tropfens eine Fixierung der Mikromembranen senkrecht zur Membranoberfläche erfolgt ist. Das erklärt die Doppelbrechung der Xerogele in der Aufsicht. Im Gegensatz zu den Sphäritenscheiben des Geltyps 1 liegt die Zone senkrechter Membrananlagerung hier im Zentrum: Der Tropfen nimmt mit fortschreitender Trocknung immer mehr Kugelform an. Die Stärke der Doppelbrechung sinkt daher zum Rande hin ab.

Diese optische Anisotropie ist keine akzidentelle Spannungsdoppelbrechung etwa durch Haftwirkung der Membran an der Unterlage, sondern ist durch Orientierung der Teilchen erfolgt. Das Achsenkreuz verschwindet nicht nach dem Ablösen der Membran von der Unterlage. Das Auslöschungskreuz, das Teilchenorientierung anzeigt, verliert sich aber dann, wenn das Xerogel quillt. Dadurch ist es von einem ionotropen Gel zu unterscheiden. Man kann den Ordnungsgrad der Teilchen durch Verstärkung der Bindekräfte fixieren. Wandelt man durch topochemische Reaktion das Na-Alginat Xerogel in $Me^{\cdot\cdot}$-Alginat um, etwa durch Behandeln der Membran mit Elektrolytlösung, so wird sie wasserunlöslich und quellbar, ohne daß das Achsenkreuz verschwindet. Das Nebenvalenzgel ist in ein Hauptvalenzgel umgewandelt worden. Bei Verwendung von Elektrolyten mit großen ionenspezifischem Ganunterschied geschieht dies unter Erhöhung der Doppelbrechung im Rahmen der durch die Haftpunkte vorgebildeten Strukturen. Die Ketten werden vernetzt, ohne daß eine Auflösung oder Umorientierung erfolgt.

Die Orientierung der Teilchen bei der Trocknung geschieht nicht durch Haupt-, sondern durch Nebenvalenzkräfte. Sphäritenscheiben von flockungsinaktiven Stoffen wie Stärke und Dextran können auf diese Weise ebenfalls dargestellt werden. Deren Ordnungsgrad ist nicht fixierbar, weil sie nicht in ein Hauptvalenzgel überführt werden können. Diese Xerogele lösen sich daher beispielsweise in Ca-Chloridlösung auf. Pektin-Xerogele haben positive Sphäritendoppelbrechung und zeigen dadurch das negative Vorzeichen ihrer Eigen-

doppelbrechung. Schon durch die Luftfeuchtigkeit erfolgt Quellung und damit Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung über Isotropie in negativ. Gleichfalls positive Sphäritendoppelbrechung haben die Xerogele von Desoxy-Ribo-Nucleinsäure und Kirschgummi.

### *VIII. Ionotropie und Kristallisation*

Im Kristall sind die Ionen, Atome oder Moleküle räumlich gesetzmäßig dicht geordnet. Kristalle können doppelbrechend sein, aber ihr Volumen nur um etwa 10% verändern. Quellung als eine Volumzunahme um 200—300% kommt bei den Kristallen nicht vor oder nur bei Schichtgittern und Faserstoffen. Schichtgitter und Faserstoffe sind aber andererseits difforme, kolloide Systeme aus Plättchen oder Fäden. Stöchiometrischen Ionenaustausch finden wir bei Kristallen ebenfalls nicht, oder nur bei Schichtgittern oder Faserstrukturen wie Graphit oder Tonmineralien. Für biologische Strukturen ist aber zu fordern, daß sie alle drei Eigenschaften aufweisen, nämlich Doppelbrechung, Quellung (Nägeli 1862) und Ionenaustausch (Herzog und Gonell 1925). Gele haben dann alle drei Eigenschaften, wenn sie aus geordneten, gerichtet koagulierten Teilchen bestehen. Normale Gele zeigen Quellung und Ionenaustausch, aber sie sind optisch isotrop. Ausrichten und Ordnen von Teilchen kann man bewirken

1. mechanisch
2. elektrisch
3. magnetisch
4. optisch
5. chemisch.

Mechanisch durch Zug oder Druck, wie beim Streckspinnen oder durch Anpolieren von Oberflächen (Zocher 1935), elektrisch im Feld eines Kondensators, magnetisch nach Majorana und optisch wie von Weigert gezeigt. Durch Eindiffundieren von Ionen in ein Sol kann man die Teilchen bestimmter Kolloide auch chemisch ordnen: Ionotropie.

Man kann den Unterschied zwischen einer ionotropen Gelbildung und einer Kristallisation beweisen. In beiden Fällen entstehen Sphärite. Für die Bildung kristalliner Sphärite hat Popoff(1934) einige Regeln abgeleitet, die als Popoffsche Gesetze bekannt sind. Sie besagen:

1. Entstehen zwei Sphärite von gleichartigem Wachstum gleichzeitig, so begrenzen sie sich mit einer geraden Fläche, die auf der Verbindungslinie beider Zentren senkrecht steht.
2. Entstehen zwei Sphärite, oder mehrere, nacheinander, so ist die Begrenzung des jüngeren oder kleineren Zentrums gegen den älteren, größeren Sphäriten ein Rotationshyperboloid. Seine Achse geht durch das Zentrum des älteren, größeren Sphäriten und seine Öffnung ist dem jüngeren, kleineren Sphäriten zugewandt, Abb. 22.

Demgegenüber finden wir bei der Bildung ionotroper Sphärite ganz andere Erscheinungen. Wachsen hier zwei Zentren gegeneinander, so platten sich die Sphärite gegeneinander ab, und es bilden sich gerade, tangentiale Begrenzungslinien. Nach einiger Zeit entstehen gemeinsame Lamellen

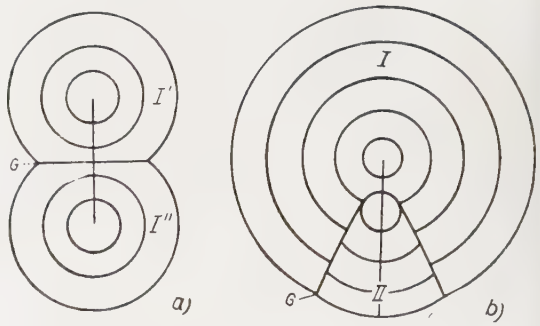



Abb. 22. Sphäritenkristallisation nach Popoff 1934. a) Gleichzeitig entstandene Sphärite begrenzen sich geradlinig. b) Nacheinander entstandene Sphärite begrenzen sich mit hyperbolischen Flächen oder Linien. Keine Grundlamellen.

als Grundlamellen, indem sich die neuen Lamellen um beide Sphärite herumlegen und gegen das Sol eine gemeinsame Begrenzung abgeben. Die Begrenzungslinien zweier ionotroper Sphärite sind stets gerade, gleichgültig ob die Zentren gleichzeitig oder nacheinander entstanden sind. Gleichgültig auch, ob beide Sphärite gleiche oder verschiedene Größe haben, Abb. 25. Demnach ist die Bildung ionotroper Gele keine Kristallisation oder Bildung von Sphärokristallen. Staudinger, Brenschede, Jenckel und Klein haben die Sphärokristallisation von Polyurethan- und Polyamidschmelzen untersucht. Sie fanden eine Abnahme des Volumens bei der Kristallisation. Entziehen von Lösungsmittel bewirkt ebenfalls eine Volumenabnahme. Für diese echten Kristallisationsvorgänge gelten die Popoffschen Gesetze, Abb. 22. Dagegen zeigen etwa Stärkekörner eine Struktur wie ionotrope Sphärite, Abb. 24 und 25.

Abb. 23. Sphärokristallisation in Polyurethanschmelzen. Hyperbolische Begrenzungen. Pol. Licht, nach Staudinger 1948.

Abb. 24. Stärkekörner nach Bechhold 1929. Gradlinige Begrenzung der Sphärite mehrerer Zentren und gemeinsame Grundlamellen wie bei der Ionotropie.

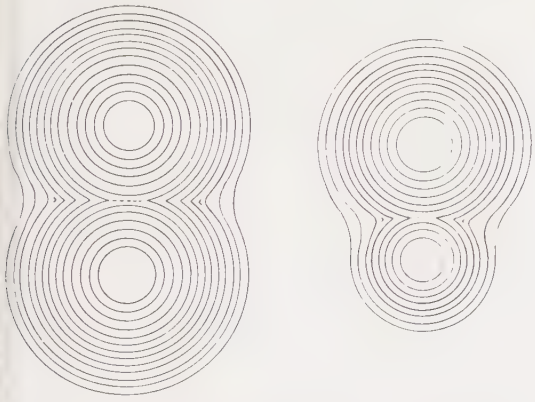


Abb. 25. Ionotropie. Nacheinander und gleichzeitig entstandene Sphärite begrenzen sich gradlinig. In beiden Fällen entstehen gemeinsame Grundlamellen.

Im Gegensatz zur ionotropen Bildung von Sphäriten durch geordnete Koagulation findet man außerdem bei jeder Kristallisation ein Ausscheiden der Fremd- und Begleitstoffe. Dagegen werden bei ionotropen Gelen fremde Stoffe zu einem großen Teil im Sphäriten miteingebaut in die interstitiellen Räume. Auch aus diesem Grunde kann die Bildung ionotroper Gele keine Kristallisation sein. Sie ist vielmehr eine geordnete Koagulation, die Bildung eines Geles mit geordneten Teilchen. Haber hat seinerzeit postuliert, daß man die Häufungsgeschwindigkeit bei der Koagulation nur weit genug herabsetzen muß. Dann sollten die selbstordnenden Kräfte ausreichen, um die Teilchen zu orientieren. Dies erfolgt bei der Gelbildung durch Eindiffundieren von Ionen in ein Sol von hydrophilen Teilchen unter bestimmten Bedingungen.

Zusammenfassung

1. Mit abnehmender Kettenlänge sinkt ionenspezifisch die ionotrope Doppelbrechung. Flockungsschwellenwert und ionotrope Doppelbrechung sind in polymerhomologen Reihen ionenspezifisch und verlaufen symbath. Stark ausrichtende Gegenionen richten und koagulieren noch Teilchen einer Kettenlänge, für welche bei schwach richtenden Ionen der Flockungsschwellenwert bereits überschritten ist.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der ionotropen Gelbildung ist ionenspezifisch. Aus Solen einer Konzentration, bei welcher schwach ausrichtende Gegenionen keine Gele mehr bilden, entstehen mit Ionen starker Richtwirkung noch ionotrope, zusammenhängende Gele.

3. Mit abnehmender Kettenlänge nimmt auch ionenspezifisch die Gelfestigkeit ab, dagegen nimmt die Geltrübung zu.

4. Der Ordnungsgrad der Mizellen im ionotropen Gel ist abhängig vom Dissoziationsgrad und der Zahl der ionogenen Gruppen des Kolloids. Er steigt exponentiell mit zunehmender Dissoziation der Karboxylgruppen beim Alginat an und fällt linear mit der Zunahme ihres Veresterungsgrades beim Pektinat ab.

5. Gemessen an der Zahl der Endgruppen, an der Viskosität und an der ionotropen Doppelbrechung ist der thermische Abbau von dem sauren Abbau bei Alginat nicht zu unterscheiden. Alginat kann in der gleichen Weise wie Pektinat aggregieren.

6. Flockungsinaktive Begleitstoffe im Sol beeinflussen die ionotrope Ausrichtung und Gelbildung nur wenig. Ihr Einfluß auf den Ordnungsgrad ionotroper Gele ist abhängig von der Form und der Größe ihrer Mizellen. Noch bei mehrfachem Überschuß werden anisometrische Begleitstoffe passiv mitgeordnet.

7. Ionotrope Sphärite begrenzen sich stets gradlinig, bilden gemeinsame Grundlamellen aus und ordnen Begleitstoffe intermizellar mit ein. Demnach ist die Bildung ionotroper Gele eine geordnete Koagulation. Sie ist keine Sphärokristallisation, welche hyperbolische Begrenzungen bildet, keine Grundlamellen zeigt und alle Begleitstoffe ausscheidet.

8. Heterogenität des Sols durch Teilchen verschiedener Kettenlänge, flockungsaktive Begleitstoffe oder durch Neutralsalze läßt besondere Strukturen im ionotropen Gel entstehen. Dieser Typ des Mehrphasengels ist ein Indikator für Heterodispersität des Sols oder fremde Begleitstoffe im Sol.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds zur Förderung der Chemie durchgeführt.

Schrifttum

1) Aenlle, O. E. und E. G. Diaz, Anales Soc. Esp. Fis. y Quim. **46**, 441 (1950).

2) Altermatt, H. und D. Deuel, Helv. chim. acta **34**, 340 (1952).

3) Ambronn, H. und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

4) Bechhold, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden u. Leipzig 1929).

5) Black, W., W. J. Cornhill und E. T. Bewar, J. Sci. Food Agric. **11**, 542 (1952).

6) Brenschede, W. Kolloid-Z. **114**, 35 (1949).

7) Bungenberg de Jong, La Coacervation (Paris 1936).

8) Cameron, M. C., A. G. Ross und E. C. V. Percival, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 420 (1948).
9) Deuel, H., Ber. Schweiz. botan. Ges. **53**, 219 (1943).
10) Deuel, H. und Eggenberger, Kolloid-Z. **117**, 100 (1950).
11) Deuel, H., J. Solms und R. Altermatt, Vjschr. nat. Ges. Zür. **98** (1953).
12) Donnan, F. und R. C. Rose, Canad. J. Res. **28b**, 105 (1950).
13) Edson, E. D., Diss. (New York 1928).
14) Ehrlich, F. Chem. Z. **41**, 197 (1917).
15) Fuoss, R. M., Science **108**, 545 (1948).
16) Heen, E., Kolloid-Z. **83**, 204 (1938).
17) Henglein, F. A., Forschg. u. Fortschr. **26**, 184 (1950).
18) Herzog, R. O. und Gonell, Kolloid-Z. **36**, 44 (1925).
19) Hinton, C. L., Fruit Pecting (New York 1940).
20) Iterson, G. v. jr., Chem. Weekblad **30**, 2 (1933).
21) Janistyn, H., Seifens. Ztg. **73**, 110 (1947).
22) Jeanes, A., C. A. Williams und J. C. Miers, J. biol. Chem. **175**, 611.
23) Jenckel, E. und F. Klein, Kolloid-Z. **118**, 86 (1950).
24) Kertesz, Z. I., J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2544 (1939).
25) Kertesz, Z.I., The Pectic Substances (New York 1951).
26) Kratky, O. und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 79 (1939).
27) Levi, I., Hawkins und Hibbert, Am. Chem. Soc. **64**, 1959 (1942).
28) Lieser, Th., Lehrbuch der Cellulosechemie (Berlin 1953).
29) Lotzkar, H., H. S. Owens, C. M. Merrils und M. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1178 (1944).
30) Lucas, H. J. und W. T. Stewart, J. Chem. Soc. London, 1939 (1880)
31) Matus, J. Diss. (Zürich 1948).
32) McDowell, R. H., Alginic Acid and its Derivates (London 1952).
33) Merril, R. C. und M. Weeks, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2244 (1945).
34) Naegeli, C., Die Micellartheorie in Ostwalds Klassiker Bd. 227 (Leipzig 1928).
35) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **24**, 7 (1919).
36) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).
37) Pauli, Wo. und L. Sternbach, Kolloid-Z. **84**, 291 (1938).
38) Peterlin, A., Kunststoffe **42**, 437 (1952).
39) Pilnik, W., Ber. Schweiz. Bot. Ges. **56**, 208 (1946).
40) Popoff, B., Latv. Zurn. Riga zit. nach W. J. Schmidt, Naturwiss. **34**, 273 (1934).
41) Rinne, F., Kolloid-Z. **62**, 216 (1933).
42) Schmidt, W. J., Naturwiss. **25**, 506 (1937).
43) Signer, R., Helv. chim. Acta **19**, 897 (1936).
44) Snellmann, O. und S. Säverborn, Kolloid-Z. **52**, 467 (1940).
45) Solms, J., H. Deuel und L. Anyas-Weisz, Helv. Chim. Act. **35**, 2563 (1952).
46) Staudinger, H., Kolloid-Z. **51**, 71 (1930).
47) Stewart, F. C. und K. Mühlethaler. Ann. Bot. **66**, 295 (1953).
48) Thiele, H. und H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948) und **116**, 1 (1950).
49) Weber, H., Diss. (Zürich 1944).
50) Willstätter, R. und G. Schudel, Ber. **51**, 780 (1918).
51) Zocher, H. und H. W. Albu, Kolloid-Z. **46**, 27 (1928).
52) Zocher, H. in A. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch, S. 129 (Leipzig 1935).

*Aus dem Chemical Laboratory, University of Allahabad (Indien)*

# Untersuchungen über kolloidale Sulfosalicylsäure*)

## Teil I: Komplexbildung mit dreiwertigem Eisen

*Von Rajendra Sen Singh und Satya Prakash*

*Mit 4 Abbildungen*

(Eingegangen am 27. November 1954)

Bekanntlich gibt Eisen-III-chloridlösung mit aromatischen Verbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten, charakteristische Färbungen. Dafür wurde im Falle von Phenol (1), Salicylaldehyd (2) und Salicylsäure Komplexbildung angenommen. Auch mit Sulfosalicylsäure und Eisenchlorid (4) erhält man gefärbte Lösungen. Die Färbung variiert vom Violetten oder Tiefroten in saurer Lösung zum Gelben in alkalischem Medium. Anderson und Mitarbeiter (5) berichten, daß derselbe Komplex unabhängig von der Farbänderung mit dem $p_H$-Wert gebildet wird.

In einer früheren Veröffentlichung (6) haben wir die Bildung kolloidaler Quecksilber-Sulfosalicylsäure untersucht, ebenfalls die Einwirkung verschiedener Salze auf die Leitfähigkeit dieses Systems und die Komplexbildung zwischen dreiwertigem Eisen und dem Kolloid. In dieser Arbeit berichten wir über die Leitfähigkeitsexperimente.

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/Lahn.

### *Experimentelles*

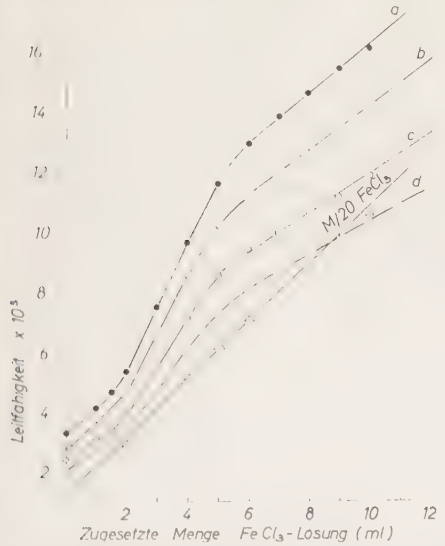
Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde in konzentrierter Sulfosalicylsäurelösung aufgelöst (Verhältnis Oxyd zu Säure wie 1:2); alle Chemikalien p. A. Nach dem Trocknen des weißen Gels auf dem Wasserbad sah die feste Quecksilber-Sulfosalicylsäure grau aus. Zur Entfernung überschüssiger Sulfosalicylsäure wurde das Präparat mit Alkohol ausgewaschen. Das danach erhaltene Pulver war weiß und hygroskopisch. In Wasser geht es in eine klare, durchsichtige kolloide Lösung über. Lösungen der gewünschten Konzentrationen wurden hergestellt und durch Titration mit Lauge bestimmt. Die Eisenchloridlösungen wurden volumetrisch durch Reduktion und anschließende

Oxydation mit Cersulfat (N-phenyl-Anthranilsäure ente als Indikator) standardisiert. Erforderliche verünnte Lösungen wurden jeweils frisch von einer tammlösung (1,0 m $FeCl_3$) bereitet. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit der Hartmann- und raun-Walzenbrückeneinrichtung. Die Elektroden in er Leitfähigkeitszelle waren gut platiniert. Die Zelle urde im Thermostaten auf 32 ± 0,1° C temperiert. 5 ml der kolloiden Lösung wurden in einzelne Röhrchen gefüllt und mit verschiedenen Mengen der Eisenloridlösung versetzt. Alle Proben wurden mit Wasser uf 20 ml aufgefüllt.

In einer anderen Versuchsreihe blieb die Menge er Eisenchloridlösung konstant (5 ml), und dazu urden verschiedene Mengen Quecksilber-Sulfosalicylsure gegeben. Auch hier war das Probenvolumen durch Wasserzusatz auf 20 ml konstant. Vergleichsweise haben wir unter gleichen Bedingungen das System Sulfosalicylsäure-Eisenion untersucht. Die einzelnen Versuche werden durch ihre Ausgangskonzentrationen bezeichnet. Siehe Abb. 1 und 2.

*Ergebnisse*

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe aufgezeichnet (konstante Volumina kolloider Lösung, wechselnde Mengen Eisenchloridlösung). Die Kurven a, b, c, d stellen die Leitfähigkeitswerte der verschiedenen Mischungen (mit annähernd m/18, m/20, m/25, m/30 Eingangskonzen-




bb. 1. Leitfähigkeit bei Zugabe von $FeCl_3$-Lösung m Quecksilbersulfosalycylsäure-Sol. a) m/18, b) m/20, c) m/25, d) m/30. (m/20 -$FeCl_3$ zum Vergleich)

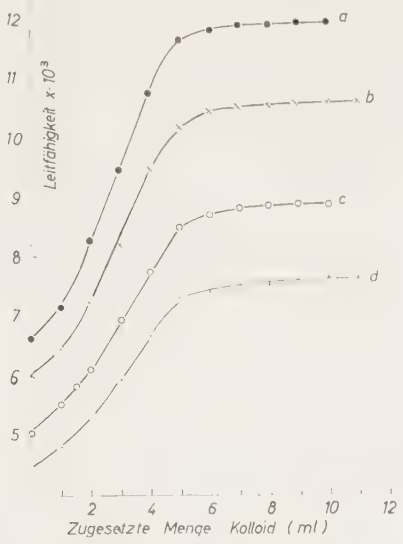



Abb. 2. Leitfähigkeit bei Zugabe von Sol zu den $FeCl_3$-Lösungen a) m/18, b) m/20, c) m/25, d) m/30

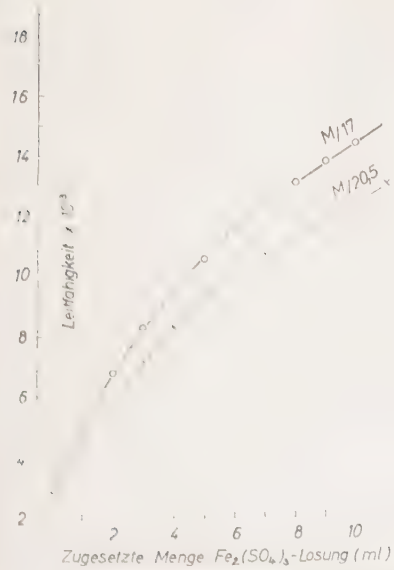



Abb. 3. Wie in Abb. 1 mit $FeSO_4$-Lösung

Abb. 4. Leitfähigkeit bei Zugabe von $FeCl_3$-Lösung zur Sulfosalycylsäurelösung

tration) während der Verdünnung dar. Zum Vergleich ist die Leitfähigkeit einer m/20-Eisenchloridlösung unter denselben Versuchsbedingungen aufgezeichnet. Bei ungefähr 1,8 und 5,0 ml Eisenchloridlösungs-Zusatz haben alle vier Kurven deutliche Knicke im Kurvenverlauf. Damit zeigt sich eine Komplexbildung im System, bei der das Verhältnis der Komponenten 1:1 beträgt. Abb. 2 stellt die Ergebnisse der inversen Versuchsreihe (verschiedene Mengen der kolloiden Lösung zu 5 ml Eisenchloridlösung) dar. Hier findet sich lediglich ein Knick in der Kurve bei 5 ml-Lösungszusatz. Die Leitfähigkeitskurven steigen stetig, bleiben aber nach der sprunghaften Änderung des Anstieges konstant.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Versuchsreihe mit Eisensulfat- anstatt mit Eisenchloridlösung wiederholt (siehe Abb. 3). Hier findet sich nur ein Kurvenknick entsprechend dem Verhältnis von Eisen zu Kolloid wie 1:1 (siehe Tab. II). Im Anfangsstadium der Versuche Abb. 1 und 3 (Eisensalz zu kolloider Lösung) koaguliert das Sol teilweise; mit zunehmendem Zusatz von Eisensalz wird die Lösung aber wieder klar. Abb. 4 stellt das System Eisenchlorid-Sulfosalicylsäure dar. In diesem Falle liegt der Kurvenknick ebenfalls bei einem Reaktionspartnerverhältnis von 1:1. Die folgenden Tabellen verdeutlichen das Verhältnis (1:1) der Konzentrationen beider Reaktionspartner am Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve infolge Komplexbildung.

Tabelle I

| | Konzentration des Kolloid | der $FeCl_3$-Lösung | $FeCl_3$-Zusatz zu 5 ml Kolloid (ml) berechnet | gebraucht |
|---|---|---|---|---|
| (a) | M/17.30 | M/17.99 | 5.20 | 5.20 |
| (b) | M/20.44 | M/20.70 | 5.06 | 5.00 |
| (c) | M/25.10 | M/24.75 | 4.93 | 4.90 |
| (d) | M/29.40 | M/29.60 | 5.04 | 5.15 |

| | Konzentration des Kolloid | der $FeCl_3$-Lösung | Kolloidzusatz zu 5 ml $FeCl_3$-Lösung berechnet | gebraucht |
|---|---|---|---|---|
| (a) | M/17.30 | M/17.99 | 4.80 | 4.80 |
| (b) | M/20.44 | M/20.70 | 4.94 | 4.90 |
| (c) | M/25.10 | M/24.75 | 5.07 | 5.20 |
| (d) | M/29.40 | M/29.60 | 4.96 | 4.95 |

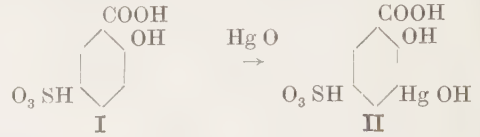
Tabelle II

| Konzentration des Kolloid | der $FeCl_3$-Lösung | $Fe_2SO_4$-Zusatz zu 5 ml Kolloid (ml) berechnet | gebraucht |
|---|---|---|---|
| M/17.00 | M/19.60 | 5.59 | 5.60 |
| M/20.50 | M/19.60 | 4.63 | 4.80 |

Tabelle III

| Konzentration der Sulfosalicylsäure | der $FeCl_3$-Lösung | $FeCl_3$-Zusatz zu 5 ml Sulfosalicylsäure (ml) berechnet | gebraucht |
|---|---|---|---|
| M/20.30 | M/20.30 | 5.00 | 5.00 |
| M/25.37 | M/24.87 | 4.90 | 4.85 |
| M/30.70 | M/29.50 | 4.80 | 4.85 |

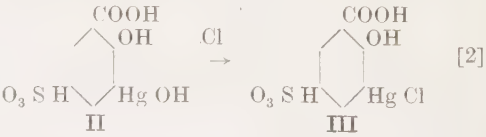
Gemäß unserer früheren Veröffentlichung (6) reagiert die Sulfosalicylsäure mit dem Quecksilberoxyd zu der kolloiden Quecksilber-Sulfosalicylsäure nach folgendem Schema:




Diese Verbindung ist wie die Sulfosalicylsäure zweibasisch und kann daher als $H_2 \cdot X$ geschrieben werden. Sie reagiert dann mit Eisenchlorid nach der folgenden Gleichung:

$$H_2X + FeCl_3 \rightarrow [Fe\ X]^+ + Cl^- + 2\ HCl \quad [1]$$

Damit erklärt sich auch das Ansteigen der Leitfähigkeit des Systems mit steigender Zugabe einer Komponente. Wir haben aber auch gesehen, daß die Quecksilber-Sulfosalicylsäure mit einem Chlorion zu einem Chlorkomplex werden kann (6):




[2]

Ein Teil der in Gl. [1] frei werdenden Chlorionen wird von dem Kolloid zu Verbindung (III) verbraucht, die dann löslich ist. Ist die Bildung der Verbindung (III) abgeschlossen, so setzt sich die Komplexbildung gemäß Gl. [1] fort, und die Leitfähigkeit steigt nach dem ersten Knick stärker. Ist schließlich die Reaktion nach Gl. [1] abgeschlossen, so steigt die Leitfähigkeit weiter entsprechend dem Eisenchloridzusatz. Damit ist Abb. 1 hinreichend erklärt.

Die Verbindung (III) entsteht nicht mit Sulfat. Daher fehlt in Abb. 3 der erste Knick in der Kurve. In Abb. 2 verläuft die Leitfähigkeitskurve nach dem Maximum (infolge der Komplexbildung) parallel zur Abszisse, weil das weiter zugefügte Kolloid eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist, die die Gesamtleitfähigkeit des Systems praktisch nicht mehr beeinflußt.

Über diese Probleme sind weitere Untersuchungen im Gange. Die Autoren danken

Herrn Dr. K. Dey für sein Interesse an der Arbeit und dem Scientific Research Committee (U. P.) für die Gewährung eines Stipendiums (R. S. S.).

Zusammenfassung

1. Es wurden Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Komplexbildung zwischen dreiwertigem Eisen und kolloider Quecksilber-Sulfosalicylsäure und Sulfosalicylsäure in saurem Medium durchgeführt.

2. Sowohl Quecksilber-Sulfosalicylsäure wie auch Sulfosalicylsäure bilden mit dreiwertigem Eisen einen violetten Komplex mit dem Komponentenverhältnis 1:1.

Summary

1. Conductometric studies of complex formation between iron (III) and colloidal mercuri-sulphosalicylic acid and sulphosalicylic acid have been made in an acidic medium.

2. Both with mercuri-sulphosalicylic and sulphosalicylic acids, iron (III) reacts to form a violet complex at a ratio of 1:1 of the reactants.

Schrifttum

1) Jatkar und Mattoo, J. Indian Chem. Soc. **30**, 592 (1953).
Herbst, Close, Mazzacua und Dwyar, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 269 (1952).
2) Jatkar und Mattoo, J. Indian. Chem. Soc. **30**, 607 (1953).
Bobtelsky, Heitner und Ascher, Bull. soc. chim. France, **1952**, 938.
3) Babko, J. Gen. Chem. USSR. **15**, 745 (1945).
4) Alten, Wieland und Hille, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 81 (1933).
Thiel und Peter, Z. anal. chem. **103**, 161 (1935).
5) Foley und Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1195 (1948).
6) Singh und Prakash, Kolloid-Z. **133**, 38 (1953).

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn*

# Doppelbrechung an mehrfach nacheinander in abwechselnd senkrechten Richtungen gereckten Polyamidproben

*Von F. H. Müller und K. Jäckel* (Nach Versuchen von *H. Dietzel*)

*Mit 4 Abbildungen*

(Eingegangen am 20. März 1955)

Kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichte Röntgenstrahluntersuchungen an „umgereckten" Polycaprolactamfolien (1) ließen es interessant erscheinen, das Verhalten der Doppelbrechung bei solchen Mehrfachreckungen in zueinander senkrechten Richtungen (redrawing) zu untersuchen. Die Möglichkeit, gewisse Hochpolymere in dieser Art fast beliebig oft in der Folienebene durch Reckung umzuorientieren, ist schon lange bekannt*). Eingehendere Untersuchungen und Messungen über das redrawing an sich existieren jedoch kaum (2). Das Phänomen tritt besonders charakteristisch bei Materialien auf, die sich im kalten Zustand verstrecken lassen.

Nach den Feststellungen von Lenné (1) treten bei ausreichend häufiger Umorientierung gewisse Überordnungen auf (siehe weiter unten). Wenn auch — anders als mit Röntgeninterferenzen — durch Messung der Doppelbrechung nicht die spezifische Lagerung der Ketten, sondern nur mittlere Ordnungen festzustellen sind, so können trotzdem zusätzliche Einblicke in den Mechanismus gewonnen werden.

Das Charakteristische derartiger mit „redrawing" behandelter Proben zeigt sich erst bei 10 oder mehr Umreckungen. Zu einer quantitativen Untersuchung wäre es hierbei erwünscht, daß jede neuerliche Verstreckung quer zur bisherigen Richtung an einer definierten Bändchenform und in definierter Weise hinsichtlich Zugkraft sowie zeitlichem Ablauf der Verstreckung erfolgt. Dem steht als experimentelle Schwierigkeit entgegen, daß jede Probe für die folgende Reckung aus der Mittelpartie der vorangehenden durch Verstreckung erzeugten Probe herausgeschnitten werden muß; die verfügbaren Proben verkleinern sich also etwa in geometrischer Reihe. Da die erste Kaltverstreckung eines Bandes auf Ausgangsbreiten von etwa 1—1,5 cm beschränkt ist, wird hierdurch praktisch die Zahl der so definiert erzeugten Umreckungen auf weniger als 3 oder 4 begrenzt.

Für die im folgenden mitgeteilten Versuche mußte daher notwendigerweise dasselbe Verfahren, wie von Lenné ausgeführt, angewendet werden, nämlich die Verstreckung von Hand bis zur jeweiligen Verfestigung. Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen trotzdem — gewissermaßen als

*) Sehr ausgeprägt zeigt dies die unter dem Namen Lyafol (weichgestelltes Polyamid) in dem früheren I.G.-Werk Wolfen hergestellte Folie, an der der eine von uns (F. H. M.) schon im Jahre 1941 bei einem Besuch dieses dort geläufige Verhalten des „redrawings" vorgeführt bekam.

## Ergänzung zu den Lennéschen röntgeninterferometrischen Resultaten — einen kurzen Bericht.

Als Material dienten Polyamidfolien-Proben, von denen die eine nicht weichgemachte aus der Fabrikation im verstreckten Zustand vorlag, während die andere mit Weichmacher (Lyafol) praktisch unorientiert war. Beide Folien stammen von dem früheren IG-Werk Wolfen. Die Weichmacher-freie Folie zeigte Kaltverstreckung mit Fließzone, die weichgemachte Folie Kaltverstreckung ohne Fließzone (3). Die Verstrekkungsgeschwindigkeit betrug größenordnungsmäßig 1 cm pro Sekunde. Nach jeder Umorientierung wurden Dicke und (elliptische) Doppelbrechung an ein und derselben — zuvor passend gekennzeichneten — Stelle der Probe gemessen. Die Dickenmessungen erfolgten mit einer Meßuhr auf etwa 1 $\mu$ genau (Reproduzierbarkeit ca. $\pm$ 3%). Die Messung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Berek-Kompensator im Polarisationsmikroskop von Leitz (Genauigkeit, da Dicke eingeht ca. $\pm$ 6%). Bei der schon orientierten Folie fand die erste Verstrekkung senkrecht zur Maschinenrichtung statt.

Verfolgt man den Gang der Foliendicke mit der Zahl der Umreckungen (wobei in der Aufzeichnung (Abb. 1 und 2) jede zweite Reckung eine Neuverstreckung in die ursprüngliche Richtung bedeutet) so ergibt sich für die beiden Materialien der in Abb. 1 gezeigte Verlauf: Die Folie ohne Weichmacher erreicht nach wenigen Umorientierungen innerhalb der Fehlergrenze konstanten Wert. Die Folie mit Weichmacher dagegen zeigt eine stärkere Dickenvariation und einen bleibenden Gang. Letzteres Verhalten deutet darauf hin, daß bei der weichgemachten Folie plastisches Fließen eine wesentliche Rolle spielt. Da jedoch auch bei letzterer Folie, vor allem zu Beginn, mit jeder Umreckung die prozentuale Dickenänderung im Mittel geringer wird, ist bis zu einer gewissen Grenze eine vor allem anfänglich merkbare Verfestigung festzustellen.

Den Gang der Doppelbrechung zeigt die Abb. 2. Die charakteristischen Merkmale

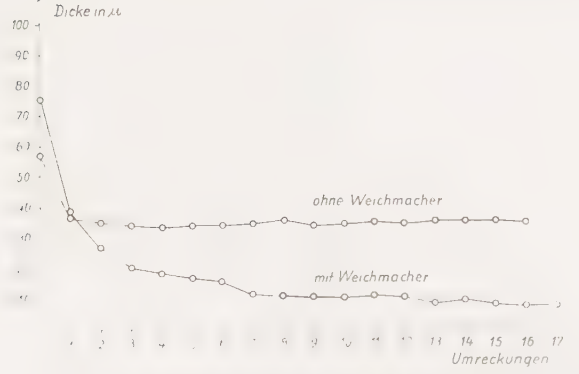



Abb. 1. Änderungen der Probendicken als Funktion der Zahl der Umreckungen.

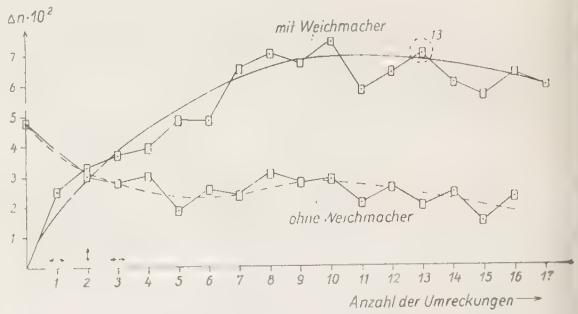



Abb. 2. Verlauf der Doppelbrechung der Proben als Funktion der Umreckungen.

dieses nicht sehr klar erscheinenden Verhaltens lassen sich bei Wiederholung des Experimentes reproduzieren. Bei der weichmacherhaltigen Probe nimmt die Doppelbrechung anfänglich laufend zu und erreicht bei der 10. Umorientierung ein Maximum. Die anschließende Abnahme steht eindeutig fest. Auch das alternierende Schwanken ist im Mittel reproduzierbar, wobei bis zum Maximum die Doppelbrechungswerte in der ersten Reckrichtung über den anderen, hinter dem Maximum (bis auf den Wert 13) unter den anderen liegen.

Bei der weichmacherfreien Folie nimmt anfänglich die Doppelbrechung stark ab; auch hier ergibt sich etwa bei der 10. Umorientierung noch deutlich ein zweites Maximum. Die Meßwerte alternieren ebenso regelmäßig wie bei den anderen Proben: Alle $\Delta n$-Werte für Reckung in der Richtung, in der die Folie im Ausgangszustand orientiert war, liegen über den Werten bei Querreckung. Wenn bei der weichmacherfreien Folie der von der Fabrikation herrührende Ausrichtungszustand durch die Behandlung vermindert und auch im sekundären Maximum nicht wieder erreicht wird, so wird dies mit Sicherheit an unterschiedlichen Verstreckungsbedingungen bei Fabrikation und Versuch liegen. Die weichmacherfreie Folie wurde sehr wahrscheinlich bei der Fabrikation bei höheren Temperaturen und stärker verstreckt. Ihr Ausrichtungsgrad im Ausgangszustand entspricht damit nicht dem Ausrichtungsgrad, der den Temperatur- und Verstreckungsbedingungen beim Versuch, insbesondere auch hinsichtlich der Reckungsgeschwindigkeit, zugehört. Zu bemerken ist noch, daß die weichmacherfreie Folie sich zunächst bis zur 3. Umreckung mit Fließzone verformt, bei den weiteren Umreckungen jedoch homogen wie die weich-

emachte Folie. (Nachweis an kleinen herusgeschnittenen Bändchen.) Übrigens onnte auch die von Bryant beschriebene bnahme der zur Verformung notwendigen ugkraft mit zunehmender Zahl an Umrientierungen qualitativ bestätigt werden.

Doppelbrechungsmessungen mit Lichtrahl in Richtung senkrecht zur Folienbene können nur mittlere Werte für die orzugsrichtung der Ketten in der Folienbene ergeben (4). Die röntgenographichen Untersuchungen von Lenné zeigen agegen, daß mit steigender Zahl an Umrientierungen die Molekülketten oder Kritallite nicht mehr parallel zur Reckrichung liegen, sondern sich in der Folienebene it einem Winkel zwischen 20 und 30° in wei symmetrische Richtungen aufspalten Abb. 3).

Diese Aufspaltung wird etwa nach 10naligem Umrecken deutlich ausgeprägt,

Abb. 3. Schematische Andeutung der Kettenorientierungen in der Folienebene, unten: gekreuzte Gitterstruktur

ie wird durch weitere Wiederholungen lann noch schärfer. Das heißt: Die zwei Vorzugsrichtungen statt der einen in der Folienebene sind nach 10maligem Recken schon ausgeprägt, doch nimmt mit dem weieren Umrecken die Streuung um diese Vorzugsrichtung weiter laufend ab. Die von uns beobachteten Maxima der Doppelbrechung fallen somit etwa mit dem ersten noch verwaschenen aber deutlichen Aufspalten der Röntgeninterferenzen zusammen. Aufeinander folgende verstreckte Proben geben naturgemäß um jeweils 90° verdrehte Bilder, bei den Röntgeninterferenzen wie bei der Doppelbrechung.

Die von Lenné untersuchten Substanzen waren andere als die von uns untersuchten; offensichtlich jedoch spielt für das Prinzipielle der Erscheinung die besondere chemische Konfiguration keine ausschlaggebende Rolle. Es scheint vielmehr, als ob durch das vielfache Umorientieren sich aus einem statistischen Kettenfilz im Laufe der Zeit eine gekreuzte Gitterstruktur entwickelt, deren kleinerer Winkel zwischen den Gitterrichtungen jeweils in der letzten Reckrichtung zu liegen kommt (5).

Die Verstreckungen beim Umorientieren erfolgten bis jeweils zur Verfestigung. Da die Doppelbrechung mit den Amplituden der Verformung variiert, lassen diese Versuche wohl keine über das Gesagte hinausgehende quantitative Auswertung zu.

Wenn man eine derart mehrfach umgereckte Folie (mindestens 10mal) in ihrer optischen Anisotropie in Richtung der Reckung untersuchen könnte, so müßte sie sich in konoskopischem Strahlengang als zweiachsig erweisen, mit einem Achsenwinkel entsprechend den Röntgenbefunden (Abb. 4).

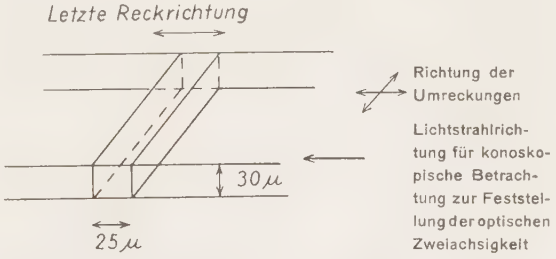



Abb. 4. Zur Möglichkeit eines optischen Nachweises der aus den röntgenographischen Untersuchungen zu folgernden Ordnung der Kettenmoleküle.

Ein solcher sehr instruktiver Nachweis scheitert leider daran, daß die vielfach verstreckten Folien außerordentlich dünn sind (10 bzw. 30 $\mu$). Außerdem sind bei den für solche statistisch orientierte Fadenmolekülfilze gegenüber Kristallen vergleichsweise geringen Differenzen der Hauptbrechungsindices für deutliche Interferenzfiguren größere Lichtweglängen im Material notwendig.

## Zusammenfassung

Es wurde der Gang der Doppelbrechung als Funktion der Umorientierung durch Verstreckung (redrawing) an zwei verschiedenen Polyamidfolien untersucht. Die Messungen ergaben zugleich die hierbei auftretenden Dickenänderungen. Bei diesen Versuchen zeigte sich etwa bei der 10. Umreckung ein Doppelbrechungsmaximum. Dieses tritt also bei derselben Zahl von Umreckungen auf, bei der Lenné röntgenographisch die erste deutliche Aufspaltung der Sicheln in Röntgendiagrammen erhielt. Offensichtlich spielt die Ausbildung

einer zweiachsigen Richtungsverteilung in der Ebene der Folie eine Rolle, obwohl es vermutlich kaum möglich sein wird, diese Zweiachsigkeit optisch in konoskopischer Betrachtung (in Ergänzung zum Lennéschen röntgenographischen Befund) nachzuweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch an dieser Stelle Dank für die laufende Unterstützung unserer Forschungen ausgesprochen.

Schrifttum

1) Lenné, H., Kolloid-Z. **137**, 71 (1954).
2) Bryant, W. M. D., J. Polymer. Sci. **11**, 547 (1947).
3) Jäckel, K., Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).
4) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941).
5) Derartige Richtungsverteilungen und ihre Möglichkeit angedeutet von F. H. Müller in „Molekularphysik der Isolierstoffe", 5. Kapitel (Berlin 1946); und in H. Stäger: „Werkstoffkunde der Isolierstoffe", 1. Aufl., S. 285, bzw. 2. Aufl., S. 198 (Berlin 1955).

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn*

# Über Querschnittsform und Orientierungszustand bei kaltverstreckten bändchenförmigen Proben

*Von F. H. Müller und K. Jäckel* (Experimente von *H. W. Dietzel*)

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 20. März 1955)

Bei Kaltverstreckung von Proben treten erhebliche Querschnittsänderungen auf (1). Zylindrische Proben behalten hierbei im allgemeinen ihre Zylinderform. Es erhebt sich die Frage, welche Verzerrungen bei Verstreckung von Bändchen, deren Querschnitt im Ausgangszustand rechteckig ist, auftreten. Mit diesen Querschnittsänderungen ist zugleich der erreichte Ausrichtungsgrad gekoppelt, so daß auch dieser gegebenenfalls über die Breite einer Probe variieren sollte. So wurden an in definierter Weise kaltverstreckten Bändchen Dicken- und Doppelbrechungsmessungen über die Bändchenbreite durchgeführt. Die Doppelbrechungswerte geben bekanntlich auch noch für partiell kristallines Material ein wenigstens qualitatives Maß für die mittlere Ausrichtung (quantitative Auswertung für nicht zu starke Verstreckungen und unter Beachtung gewisser weiterer Bedingungen ist aus der Doppelbrechung im begrenzten Rahmen nur bei rein amorphen Substanzen zu erreichen) (2).

Kaltverstreckung von Proben kann mit deutlich ausgeprägter Einschnürung, mit Fließzone ablaufen, sie kann auch ohne solche als gleichmäßige Verstreckung über die ganze Einspannlänge der Probe stattfinden (1). Die im folgenden skizzierten Ergebnisse sind für diese beiden Fälle, der heterogenen und der homogenen Kaltverstreckung, deutlich verschieden.

Die Messungen erfolgten mit einem Leitzschen Polarisationsmikroskop, die Dickenmessungen durch Scharfstellen auf Ober- und Unterseite der Probe am Feintrieb sowie mit einer Meßuhr, die Doppelbrechungsmessung mit einem Berekkompensator (8 Ordnungen). (Objektiv-Apertur 0,85, 300fache Vergrößerung.) Als Ausgangsmaterial dienten Polyamid-Folien ohne Weichmacher I. G. Wolfen, Dicke 0,055 mm, Breite 16 — 17 mm, Länge 25 mm. Diese wurden bei Zimmertemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm/sec um rund 300% verstreckt. Der mittlere Brechungsindex dieses Materials liegt etwa bei $1{,}7_3$.

Bei einem Teil der Versuche wurden auch Polyäthylen und Polyvinylchloridproben verwendet, die prinzipiell gleiche Ergebnisse lieferten.

Bei rechteckiger Ausgangsform zeigt der verstreckte Teil Querschnittsformen, die bei heterogener Verstreckung anders als bei homogener aussehen (Abb. 1). Bei ersterer, der Kaltverstreckung mit Fließzone, ergibt sich ein hantelförmiger Querschnitt, bei letzterer, der ohne ausgeprägte Fließstelle, dagegen der früher schon erwähnte, kissenförmige Querschnitt. Scharfe Ecken der Proben runden sich stets ab.

Die Doppelbrechung, aus optisch gemessenem Gangunterschied und Dicke berechnet, über die Breite der Probe, also quer zur Verstreckungsrichtung, verhält

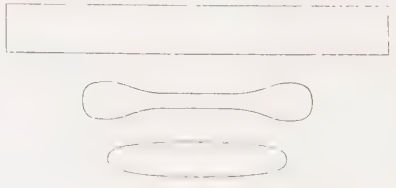
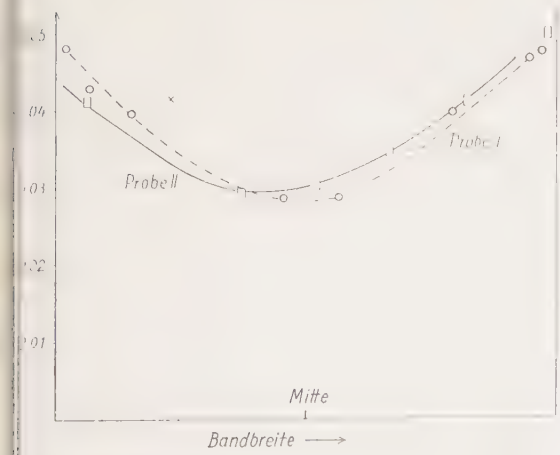


Abb. 1. Querschnitt:
a) vor der Verstreckung,
b) nach der Verstreckung mit Fließzone,
c) nach der Verstreckung ohne Fließzone.

ch in beiden Fällen unterschiedlich. Bei er heterogenen Verstreckung sind die andpartien nicht nur dicker, sondern ffensichtlich auch stärker orientiert Abb. 2). Bei der homogenen Verstrekung dagegen findet man keine meßbaren nterschiede der Doppelbrechung zwischen itte und Rand.

Die hier festgestellte Ungleichmäßigkeit s Orientierungsgrades bei heterogener erstreckung steht in Übereinstimmung it einer von Preston (3) mitgeteilten eobachtung an 10 $\mu$ dicken Nylonfäden, i denen eine stärker doppelbrechende aut nachgewiesen werden konnte.

Offensichtlich hat somit Kaltverstrekung mit Fließzone zwangsläufig ungleien Ausrichtungsgrad über den Querhnitt im verstreckten Material zur Folge, ußerlich angedeutet schon durch die rmänderung bei nichtrundem Querhnitt, doch im Orientierungszustand auch i rundem Querschnitt nachweisbar. Die ariation der Dicke wie auch des Orienerungsgrades hängen offensichtlich mit m an der Einschnürstelle ablaufenden ießvorgang zusammen: Die Randpartien eßen stärker und werden damit besser ientiert als die zentralen. Bei Bändchenrm z. B. sammeln die Randpartien das verreckte Material aus größeren Bezirken f als die Mittelpartie und werden hierrch dicker (Abb. 3). Daß außerdem jede




b. 2. Doppelbrechung über die Breite des Bandes

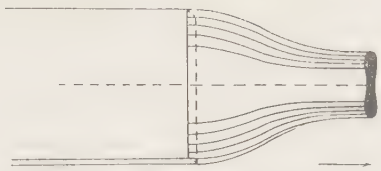


Abb. 3. Abfließen des Materials an der Fließzone. Es ist angedeutet, wie sich Material bevorzugt an den Rändern sammelt.

Ungleichmäßigkeit beim Abfließen noch im Verstreckten nachweisbar ist, erkennt man daran, daß die Dickenvariation über die Breite und auch die Doppelbrechung noch Schwankungen unterworfen sind (z. B. Punkt x in Abb. 2). In der Vorzone vor der eigentlichen Fließzone zeichnen sich im Material nämlich Vorgänge ab, die im Verstreckten Ungleichmäßigkeiten verursachen. Darüber soll später berichtet werden. Zuweilen bestehen diese Vorgänge in Ausbildung von groben Falten (insbesondere bei dünnen Bändern größerer Breite), die sich dann bis in das Verstreckte hineinziehen und sich leicht als grobe Unregelmäßigkeiten nachweisen lassen.

Zusammenfassung

Bändchenförmige Proben ergeben bei Kaltverstrekkung mit ausgeprägter Einschnürzone (heterogene Kaltverstreckung) Querschnittsformen, die am Rand dicker als in der Mitte sind und an den Rändern höhere Orientierungsgrade aufweisen. Verstreckungen ohne Einschnürung ergeben fast gleichmäßige Dicke (bis auf die Abrundung der Kanten) quer zur Verstreckungsrichtung und keine merkbaren Unterschiede im Orientierungsgrad. Die Erscheinung ist im Prinzip aus der Art des Abfließens des Materials vom unverstreckten Teil über die Fließzone ins Verstreckte verständlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch an dieser Stelle Dank für die laufende Unterstützung unserer Forschungen ausgesprochen.

Schrifttum

1) s. K. Jäckel, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).

2) vgl. F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 160 ff. (1941), ferner H. Janeschitz — Kriegl, Kolloid-Z. **124**, 1 (1951)

3) Preston, J. M., J. Textile Inst. **40** T 303 (1950).

*Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abteilung Reibungsforschung, Göttingen*

# Bemerkungen zu den Folgen XII, XVI und XVII der Aufsatzreihe „Strukturmechanik rheonomer Systeme“ von R. Schwaben und H. Umstätter-Berlin

*Von W. Kochanowsky*

(Eingegangen am 19. Februar 1953)

Bei der Durcharbeitung der drei im folgenden besprochenen Veröffentlichungen über „Strukturmechanik rheonomer Systeme“ der Herren R. Schwaben und H. Umstätter sind wir auf eine Reihe mathematischer Fehler und Unklarheiten gestoßen, die — zumindest vom Standpunkt des Mathematikers aus — das Verständnis dieser Arbeiten unmöglich machen. Da sich meist ein großer Teil des Leserkreises dieser Arbeiten aus Fachleuten anderer Gebiete zusammensetzt, die evtl. den mathematischen Operationen nicht im einzelnen folgen können, und somit die Gefahr besteht, daß die Ergebnisse der Arbeiten als richtig hingenommen werden*), sei es erlaubt, im folgenden auf die Fehler aufmerksam zu machen, die den Herren Verfassern bei der Abfassung ihrer Aufsätze unterlaufen sind. Wir müssen uns dabei leider lediglich darauf beschränken, diese Fehler aufzuzeigen, ohne in der Lage zu sein, die Ergebnisse und die daraus gezogenen Folgerungen richtig zu stellen. Vielleicht ist das bei dem derzeitigen Stand der Mathematik noch gar nicht möglich.

## 1. *Bemerkungen zu der Folge XII: „Zur Frage der Kavitation“, von H. Umstätter, Kolloid-Z. **110**, Heft 3, S. 153—161. (1948).*

Das Ziel dieser Arbeit ist, nachzuweisen, daß der Kavitationsvorgang ein Schwingungsvorgang sei, „das Auftreten eines Kavitationsmaximums dem Sinne nach vorauszusagen und dieses dem Betrage nach zu berechnen“.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Diskussion der Gleichung

$$p_a = p_\infty e^{-\frac{2\omega M}{r\varrho R T} - \frac{2\omega}{r}} \qquad [5]$$

als „Gleichgewichtsbedingung für die Blase“. Mathematisch steckt in dieser Gleichung kein Problem. In Abhängigkeit vom Blasenradius $r$ stellt der zweite Summand auf der rechten Seite eine gleichseitige Hyperbel dar, die die Koordinatenachsen $r$ und $p_a$ zu Asymptoten hat; sie beginnt für positive $r$ bei $p_{a2} = -\infty$ und geht asymptotisch gegen $p_{a2} = 0$. Von der Temperatur ist sie unabhängig. Dieser Hyperbel überlagert sich als erster Summand auf der rechten Seite der Gleichung eine Kurve, die für $r = 0$ bei $p_{a1} = 0$ beginnt und für $r \to \infty$ asymptotisch den Wert $p_{a1} = p_\infty$ erreicht; diese zweite Kurve ist in ihrem Verlauf in geringem Maße noch von $T$ abhängig. Hieraus resultieren daher durch Überlagerung für den Außendruck $p_a = p_{a1} + p_{a2}$ Kurven, die alle bei $p_a = -\infty$ für $r = 0$ beginnen und sich für große $r$ asymptotisch dem Wert $p_a = p_\infty$ nähern; sie liegen für verschiedene Temperaturen zwischen 0° und 100° C sehr dicht beieinander, gehen bei einem noch von $T$ abhängigen Wert $r$ durch Null und haben keinen Wendepunkt.

Wie wird nun die Gleichung in der genannten Arbeit diskutiert? Umstätter trägt die Kurve in einem logarithmischen Koordinatennetz auf! Die Tatsache, daß dies unmöglich ist, da ja die Kurven im Negativen beginnen und durch null gehen, wird umgangen, indem statt „negativer Druck“ einfach „positiver Sog“ gesagt wird und dadurch „imaginäre Werte vermieden werden“ (S. 156, Spalte 1, Zeile 7). Hinderlich bleibt noch der Durchgang der Kurven durch null. Um auch dies zu umgehen, läßt man ebenso einfach sowohl den „Druck“ als auch den „Sog“ erst bei 10 Dyn/cm² beginnen und unterschlägt alle Werte von kleineren Beträgen; beide so entstehenden Äste werden dann auf einer etwas dicker ausgezogenen Abszissenachse vereinigt. Das liefert u. a. einen in die Augen fallenden „senkrechten Ast“ von etwa $10^4$ Dyn/cm² Sog bis $10^4$ Dyn/cm² Druck (S. 155, Abb. 1), der in Wirklichkeit in einen winzig kleinen Bereich des Blasenradius fällt und allein durch die originelle

*) Wie sich auch aus Zitaten dieser Arbeiten schon zeigt.

ıftragungsart entstanden ist. Er wird er zur Hauptgrundlage der folgenden heorie gemacht.

Aus diesem Verlauf „$d \ln p / d \ln r = \infty$“ ıd dem Blasenvolumen $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ wird ıvermittelt (S. 156)

$$\frac{dp}{p} = \frac{E}{3} \frac{dV}{V}; \qquad [6]$$

der Elastizitätsmodul $E$ im üblichen ıßsystem für feste Körper eine verhältsmäßig große Zahl ist, wird hier das Syml $\infty$ durch $E$ ersetzt. Daß die Dimension r Gleichung nicht stimmt, spielt nur ne untergeordnete Rolle. Jedenfalls ist f diese einfache Art für den „senkrechten t“ bewiesen worden, daß „das System hwingungsfähig“ ist*), also durch rein lkürliches Einsetzen eines $E$ in eine eichung, die nirgends gilt!

Ferner befindet sich in Abb. 1 ein „unter ° geneigter Ast“. Gewiß, wenn man in . [5] zu sehr kleinen $r$ übergeht, bleibt $= -\frac{2\omega}{r}$, und wenn man dies im garithmischen Netz darstellt und das rzeichen außer Acht läßt, kommt man f eine unter 45° geneigte Gerade. Herr mstätter vergißt jedoch, daß die Logahmen von Zahlen unter Eins negativ d, schreibt daher

$$\frac{d \ln p}{dr} = 1 \qquad [7]$$

d kommt zu dem Schluß: „Der Druck ılert sich proportional dem Radius“, d weiter: „Diese Bedingung wird erfüllt rch die Zustandsgleichung der Oberchen $p = \frac{2\omega}{r}$“. In Wahrheit ist natürh auch diese 45°-Neigung lediglich eine lge der logarithmischen Auftragung. Da- sind auch die folgenden Resultate ht stichhaltig: „Daraus ergibt sich, daß dem Bereich, in dem die Kurve ihre hste Steilheit aufweist, druckbeständige ısen möglich sind, die so hochfrequente hwingungen ausführen können, wie sie gnetostriktionsgeräte ausführen ...“; n, wie oben gesagt wurde, wächst ja die teilheit“ mit $r \to 0$ immer weiter!

Durch eine ganz analoge und genau so vegige logarithmische Auftragung entht die Abb. 2 (S. 156). Wir können uns kurz fassen: Auch hier gibt es tatsächlich keine „drei Äste“. Herr Umstätter aber liest aus dem „schwach geneigten Ast“ als „Grenzwert für große Krümmungsradien“ die Gültigkeit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung [8] ab, ohne zu verraten, wie aus diesem „Ast“ plötzlich die Enthalpie erhalten wird und woher aus der „schwachen Neigung“ der so genaue Zahlenwert 9,732 kcal/Mol stammt. Doch niemals aus einer „graphischen Differentiation (S. 156, Spalte 2, Zeile 7 von unten)! In Wirklichkeit geht die „schwache Neigung gegen Null, und schon aus Gl. [5] folgt $\lim_{r \to \infty} \frac{d \ln p}{dT} = 0$ und nicht der mit einer Dimension behaftete „Grenzwert“ 9,732 kcal/Mol. Aus dem „senkrechten Ast“ der Abb. 2 errechnet sich „aus der Steilheit $d \ln p / dT = \infty$ die Kavitationsenthalpie“. Herr Umstätter verrät aber nicht, welchen endlichen Wert man zu diesem Zweck hier für $\infty$ setzen muß.

Auch hinsichtlich der Überlegungen über die Elastizität der Blasen bleiben die Zusammenhänge unverständlich.

### 2. *Bemerkungen zu der Folge XVI: „Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung“, von R. Schwaben und H. Umstätter, Kolloid-Z. **118**, Heft 1, S. 38—55 (1950).*

a) In dem Abschnitt „Die Umrechnung auf meßbare Größen“ (S. 39 f.) ist mit $G$ das Geschwindigkeitsgefälle und nicht der Gradient gemeint, wie aus der Wahl der Vorzeichen hervorgeht. Dagegen ist unter $\frac{dv}{dr}$ offenbar der Gradient zu verstehen — vgl. die Vorzeichen in der Gl. [5] und [6]; dann muß aber im letzten Absatz dieses Abschnittes, in dem das maximale Geschwindigkeitsgefälle dem Mittelwert $G$ gegenübergestellt wird, $-\frac{dv}{dr}$ an Stelle von $\frac{dv}{dr}$ geschrieben werden. Ebenso fehlt das Minuszeichen in den Gl. [10], [11] und [13], da nach Gl. [8] angenommen werden muß, daß $f(P)$ an Stelle von $-\frac{dv}{dr}$ eingeführt wurde.

b) Der Abschnitt „Berechnung der hydrodynamischen Druckverteilung“ (S. 41 ff) enthält außer einer Reihe z. T. sinnstörender Druckfehler, die in dem Verzeichnis am Ende dieser Zuschrift zusammengestellt werden, grobe Denk- und mathematische Fehler, die die Brauchbarkeit der versuch-

*) Das bloße Auftreten eines Elastizitätsmoduls bet nach Herrn Umstätter auch sonst die Schwingsfähigkeit eines Systems [vgl. z. B. die Folge XVII, oid-Z. 122, S. 138 (1951)]

ten „rheologischen Theorie“ grundsätzlich in Frage stellen*).

Der erste Absatz auf S. 44 enthält einen schwerwiegenden Irrtum, der möglicherweise die Grundlage zu späteren Fehlern bildet. Es heißt darin: „Da die negativen und positiven Drucke gleich sind, so dürfte das Lager eigentlich keine Tragkraft aufweisen“. In Wahrheit wirken aber die negativen Drucke auf der der Druckseite gegenüberliegenden Seite des Zapfens als Sog und verdoppeln somit die Tragkraft des Schmiermittels theoretisch bei einem vollumschließenden Lager; eine Tatsache, die für Luft als Schmiermittel, bei der die negativen Drucke in der Tat möglich sind und auch auftreten, bereits wiederholt experimentell nachgewiesen worden ist. Wäre diese Ansicht richtig, so könnte z. B. kein Flugzeug fliegen.

Zu dem vierten Absatz auf S. 44 sei darauf aufmerksam gemacht, daß durch die Abb, 5, 6 und 7 keineswegs die „Differentialgleichungen räumlich dargestellt“ werden; es werden vielmehr lediglich die Integranden der Integrale [28], [29] und [30] graphisch dargestellt. Es ist daher nicht richtig, jeden dieser einzelnen Integranden als $\frac{dp}{d\varphi}$ zu bezeichnen; keines der Integrale liefert doch für sich die Druckverteilung, und das erste tritt bei der Ermittlung der Druckverteilung überhaupt nicht auf. Die gute Absicht, mit der Wiedergabe dieser Raumdiagramme dem Benutzer die „mechanische Quadratur für beliebige $\chi$-Werte“ zu ermöglichen, ist leider dadurch hinfällig, daß für viele Werte $\chi$ — in Abb. 7 bereits für $\chi > 0{,}4$ — der Funktionsverlauf gar nicht vollständig angegeben wurde. Aber wer wird denn überhaupt zu einer „mechanischen Quadratur“ greifen bei Integralen, die sehr bequem zu berechnen und so oft tabuliert worden sind wie gerade die vorliegenden?

In der zweiten Spalte der S. 44 beginnt nun die „rheologische Theorie“, die sich allerdings darauf beschränkt, die Veränderlichkeit der Viskosität mit dem Umlaufwinkel für strukturviskose Flüssigkeiten auf folgende — mathematisch wohl einmalige — Weise zu berücksichtigen:

*) Zunächst sei darauf hingewiesen, daß in Gl. [31] die Zeichen $I_2$ und $I_3$ die festen Werte der betreffenden Integrale für $\varphi = 2\pi$ bedeuten, während in Gl. [34] dieselben Zeichen für die Funktionen eines veränderlichen Umlaufwinkels $\varphi$ benutzt werden. Es ist zweckmäßig, diese Tatsache durch Wahl anderer Formelzeichen zu verdeutlichen.

Nachdem die Bewegungsgleichung in der Form der für konstante Viskosität vereinfachten Reynoldsschen Gleichung auch unter Annahme einer konstanten Viskosität integriert worden ist, wird in die so erhaltene, längst bekannte Lösung einfach für die Viskosität $\eta$ ein mit dem Umlaufwinkel variabler Wert eingeführt, der aus Viskositätsmessungen strukturviskoser Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle gewonnen werden kann*). Bei einem derartigen Vorgehen, für das auch keine Fehlerabschätzung angegeben worden ist, spielt es keine wesentliche Rolle mehr, daß die in Gl. [35] gegebene Definition des Geschwindigkeitsgefälles als Funktion des Umlaufwinkels — nämlich als „Quotient aus der Umfangsgeschwindigkeit zur Schichtdicke“ — nur an den beiden Stellen des Druckmaximums und -minimums richtig ist und an allen übrigen Stellen des Umfangs erheblich Abweichungen von der Wirklichkeit zeigt.

Die als „Beweis“ für die Richtigkeit eines solchen Vorgehens zitierte Arbeit von G. Cohn und J. W. Oren und besonders die Abb. 15 (S. 46) sollte tatsächlich als Gegenbeweis gewertet werden. Während nach der „rheologischen Theorie“ lediglich die für konstante Viskosität gewonnenen Druckverteilungen Punkt für Punkt im Verhältnis der — noch nicht einmal aus den üblichen Viskositätsmessungen richtig ermittelbaren — Viskositätswerte verzerrt sind, also z. B. auch der Druck Null an derselben Stelle bleibt, zeigen die Versuchsergebnisse von Cohn und Oren, daß selbst dieses Ergebnis experimentell keineswegs gestützt werden kann; der Druckabfall für konsistentes Fett geht vielmehr erheblich langsamer vor sich, und der Druck Null wird viel später erreicht.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß es unzweckmäßig ist, wie in Abb. 15 geschehen, die Ordinate mit Hilfe eines in dem Diagramm veränderlichen Größe ($\eta$) dimensionslos zu machen. Es wird dadurch die wahre Form der Druckverteilung verzerrt, und man kann aus der Figur nicht mehr ablesen. Ebenso fehlt in Abb. 14 die Angabe, welcher konstante Wert von $\eta$ für die Angabe des Ordinatenmaßstabes benutzt wurde. Sollte hier etwa für $\eta$ der jeweils veränderliche Wert einzusetzen sein?

*) Vgl. hierzu auch die Diskussionsbemerkung von A. A. Milne auf dem 2. Internationalen Kongreß für Rheologie in Oxford 1953 (Harrison, Proc. of the Second Internat. Congress on Rheology London 1954, S. 42).

liefert diese Abbildung überhaupt keine ssage mehr.

) Der nächste Abschnitt „Die Verlage- g des Druckmaximums“ (S. 46f.) be- nt mit einem weiteren mathematischen vum. In Gl. [11] muß auf der rechten te $-\left(\frac{dv}{dr}\right)_{P_r}$, d. h. der Wert des Ge- windigkeitsgefälles am Rande stehen, Wert also, der von den Koordinaten im ern der Flüssigkeit nicht mehr abhängt. [11] war ja auch dadurch entstanden, Gl. [9], deren rechte Seite nur von der ubspannung am Rande $P_r$ abhängt, h dieser Schubspannung $P_r$ differen- t wurde. Jetzt wird diese Gl. [11] über Variable $r$ oder, wie sie in Gl. [37] ge- nt ist, $y$ integriert; und nicht nur das in: Auf der rechten Seite von Gl. [37] ler erste Summand zwischen den Gren- 0 und $h_o$, der zweite dagegen — in der- en Gleichung! — zwischen 0 und em beliebigen $h$ integriert worden. Und lich wird dabei gehofft, daß der sich rgebende Wert von $v$ überall am Um- g den konstanten Wert der Umfangs- chwindigkeit habe; denn nur so ist es verstehen, wenn mit Gl. [38] festgestellt d, daß „zu dem gleichen Ergebnis A. mmerfeld auch ohne Unterscheidung schen totaler und differentieller Viskosi- durch Einführung komplexer Hilfs- änderlicher gelangt“ sei.

Dazu ist folgendes zu sagen: Erstens rte Sommerfeld keine „komplexe lfsveränderliche“ ein; aus dem Zitat des ches „W. Müller, S. 211“ geht hervor, die als Zwischenintegral der Kontinui- sgleichung eingeführte Stromfunktion, eine durchaus reelle Größe ist, ledig- von den Verf. als komplexe Größe an- ehen wird. Zweitens dürfte es selbstver- ndlich sein, daß man nicht allein durch führung von „Hilfsveränderlichen“ sich so kompliziertes Unternehmen wie die nterscheidung zwischen totaler und erentieller Viskosität“ ersparen kann. mehr ergibt sich das Sommerfeld- e Ergebnis auch ohne Einführung der nfunktion und hat niemals den An- ch erhoben, allgemeinere Gültigkeit für reinviskose Flüssigkeiten bei kon- nter Viskosität zu besitzen. Drittens mt Gl. [38] nur scheinbar mit dem mmerfeldschen Ergebnis überein, da Sommerfeld mit $h_o$ die Schichtdicke ller Stelle des Druckmaximums, bei den ren Verfassern dagegen die Schicht- dicke an der Stelle $\varphi = 0$ bezeichnet ist, wie klar aus der Gleichung $h_o = r\psi\,(1 - \chi)$ — S. 47, Zeile 2 — hervorgeht.

Damit sind auch alle folgenden Ergebnisse dieses Abschnittes nicht mehr sinnvoll. Es ist stets bei den Integrationen $h_o$ als Spaltweite an der Stelle $\varphi = 0$ eingesetzt worden, während die Theorie verlangt, hier die Spaltweite $h_*$ an der Stelle des Druckmaximums einzuführen. Es sind also alle Gl. [40] bis [48] und die Abb. 18 nochmals zu überarbeiten, um wenigstens für konstantes $\eta$ bei reinviskoser Flüssigkeit die längst bekannten Ergebnisse zu erhalten. Für veränderliches $\eta$ folgen auf diese Weise ohnehin nicht die Reibungsverhältnisse am Zapfenlager, da auch hier — wie im vorhergehenden Abschnitt — alle Integrationen für konstantes $\eta$ durchgeführt wurden.

d) Bei der Berechnung des „Reibungskoeffizienten“ (S. 49ff.) $\mathfrak{R}$ in Gl. [62] und [64] wird von der falschen Gl. [41] — s. o. unter c) — Gebrauch gemacht. Es sind daher diese Gl. [62] und [64] sowie die aus ihnen abgeleitete Gl. [66] unrichtig. Die entsprechenden richtigen Beziehungen sind seit langem in der Literatur bekannt; sie stehen bereits in der Arbeit von Sommerfeld.

In Abb. 21 fällt auf, daß der Wert des Reibungskoeffizienten für $\frac{\eta\omega}{\psi^2 p_m} = 0$, d. h. der Koeffizient der Ruhereibung viel zu niedrig ist im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Stribeck-Kurven nach Abb. 24. Die linken, stark ansteigenden Äste der Stribeck-Kurven werden also keineswegs durch die „Theorie“ der Verf. erklärt. Dagegen ergeben verhältnismäßig einfache Überlegungen über die Mischreibung erheblich plausiblere Deutungen dieser Erscheinung.

Zusammenfassend kommt man zu dem Ergebnis, daß die Herren Verfasser infolge der übergroßen Zahl von Irrtümern und Fehlern noch recht weit von dem Ziel ihrer Arbeit entfernt sind, eine „rheologische Theorie der Lagerreibung“ zu liefern. Es ist nicht zu übersehen, ob dieses Ziel selbst bei Klarstellung aller mathematischen Fehler auf diesem Wege mit den heutigen Mitteln überhaupt erreichbar ist.

*Zusammenstellung der Druck- und Schreibfehler:*

Seite 39, Spalte 1: Gl. [3]: $\frac{d\,P}{d\,G}$ anstatt $\frac{d\,p}{d\,G}$

Spalte 2: Zeile 22: differentiellen anstatt dynamischen

Seite 40, Spalte 1: Gl. [10]:

$\frac{d}{d P_\tau}$ statt $d$ auf der linken Seite;

Gl. [11]: $\left(\frac{dv}{dr}\right)_{P_\tau}$ statt $\frac{dv}{dr}$

Gl. [12]: $\left(\frac{dv}{dr}\right)_{P_\tau}$ statt $\frac{dv}{dr}$

Gl. [13]: $-\left(\frac{dv}{dr}\right)_{P_\tau}$ statt $\frac{dv}{dr}$

Gl. [15] links: $R \cos v$ statt $R$

Seite 42, Spalte 1: erste Gleichung:

$$\frac{q}{t} = \int_0^h v\,dy \quad \text{statt} \quad \frac{q}{t} \int_0^h r\,dy$$

Zeile 10 v. u.: $h_* v^0$ statt $h v^0$

Zeile 9 v. u.: $\frac{dp}{d\varphi} = -6\,\eta\, r\, v^0 \left(\frac{h_*}{h^3} - \frac{1}{h^2}\right)$

Gl. [25]: letzter Summand $\frac{h^3}{6\,\eta r}\frac{dp}{dx}$ statt $\frac{h^3}{6\,\eta}\frac{dp}{dx}$

Seite 46, Spalte 2: Zeile 23: $dG/dP_\tau = 1/\eta'$ anstatt $= \eta$

Seite 53: In sämtlichen Gleichungen sind die $=$-Zeichen vor den beiden letzten Spalten zu streichen, da die durch sie verbundenen Werte verschiedene Bedeutung haben und keineswegs gleich sind.

Gl. [30]: $\frac{1}{2(1-\chi^2)} \cdot \frac{\chi \sin\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} + 3\,I_2 - I_1$

anstatt $\frac{1}{(1-\chi^2)^2} \cdot \frac{\chi^2 \sin\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} + 3\,I_2 - I_1$

### *3. Bemerkungen zu der Folge XVII: „Quasiviskosität und Strukturviskosität“, von H. Umstätter und R. Schwaben, Kolloid-Z. 122, Heft 3, S. 134–141 (1951).*

*a) „Das Maxwellsche Relaxationstheorem“ (S. 135–137):*

Gl. [12] ist in dieser Form falsch aufgeschrieben. Wenn der Exponent $x$ nicht ganzzahlig ist, dann muß das in die zweite Zeile geschriebene „letzte Glied“ $+(-1)^x x!$ fortbleiben; es existiert überhaupt nicht, wenn $x$ nicht ganzzahlig ist, kann daher auch nicht „imaginär“ werden, wie die Verf. glauben. Sie sind an der Schreibweise $(-1)^x$ gestrauchelt; dies ist aber lediglich eine Aussage über das Vorzeichen des $x$-ten Reihengliedes bei ganzzahligen $x$ und berechtigt nicht dazu, bei rationalen $x$ eine entsprechende Wurzel aus $-1$ zu ziehen. Es handelt sich ja hier gar nicht um das $x^{te}$ Glied, denn die Anzahl der Glieder einer Reihe muß wohl immer ganzzahlig bleiben!

Die Einführung des „speziellen Integrationsweges“, nämlich des aus der Funktionentheorie bekannten Weierstraßschen Integrationsweges, ist für den vo liegenden Fall völlig unverständlich. I handelt sich doch hier um die Lösung ein reellen Differentialgleichung für eine reel Funktion unter reeller Anfangsbedingun Was bedeutet, ohne daß eine Substitutio oder Abbildung vorgenommen wird, d Integration von der Zeit $t = -\infty$ unt Umfahrung des „Punktes“ $t = 0$ – hi liegt doch keine Singularität vor! – b wieder zur Zeit $t = -\infty$ „zurückkehren (!), wie die Herren Verfasser vorschreiben Daß dies so gemeint ist, zeigt die folgend Bemerkung, man könne „keinen Relax tionsversuch wirklich zu Ende führen, d. bis ins Unendliche ausdehnen“ - das hie allerdings wiederum nicht nach $t = -$ „zurückkehren“; also dunkel bleibt d ganze Angelegenheit trotzdem –, auc „gehe keiner Verformung eine unendlich Ruheperiode voraus, wie dies das Weier straßsche Integral fordert“. Wo bleibt ab die Anfangsbedingung, und was passie zur Zeit $t = 0$? Aber es genügt hier d Feststellung, daß die in Gl. [13] bzw. [1 ausgerechneten „Lösungen“ ja nicht ei mal die Differentialgleichung [9] erfülle von der doch die Untersuchung ausgeht.

Die „mögliche Entkräftigung“ unser Einwandes mit der Bemerkung, Gl. [9] s ja nur eine sehr einfache Annäherung a das wirkliche Problem, kann wohl nic akzeptiert werden; denn man kann nic aus einer nicht geltenden Gleichung durc mathematisch nicht gerechtfertigte Op rationen zu einer überzeugenden Lösung g langen. Dann verzichte man lieber auf de Eindruck, eine „Theorie“ geschaffen z haben, und beschränke sich darauf, ei empirische Formel anzugeben, die die Ve suchsergebnisse einigermaßen gut wiede gibt.

Aber selbst das leisten die von den Ver – übrigens ohne logischen Zusammenha oder durch mathematische Schlüsse – a gegebenen reziproken Gammafunktionen i keiner Weise. Man muß das Diagram noch irgendwie drehen – um we chen Winkel, wird nicht gesagt – und de Maßstab verzerren – wie, wird ebenfal nicht gesagt –, um eine Ähnlichkeit m Meßkurven zu erhalten (vgl. Abb. 1). F kommt also wieder darauf hinaus, w schon zu dem Vorgehen in Folge XVI kr tisch vermerkt wurde, daß lediglich m völlig willkürlich gewählten „passende Maßstäben“ gearbeitet wird in der Hof

ng, dadurch aus mathematisch einfachen oblemen eine verwickelte „Theorie“ gennen zu haben.

*„Die Ausbreitung der Tangentialstörungen“ (S. 138—139):*

Die Ausführungen dieses Abschnittes benen wieder auf einem Irrtum. Die Verf. nen von dem Schluß aus, daß auf Grund s Maxwellschen Theorems „innere Reing ohne Elastizität nicht möglich“ sei, d wollen die transversalen Schwingunn, die in den Flüssigkeiten durch innere ibung bedingt sind, untersuchen.
Zu diesem Zweck folgen sie einer Darllung von W. Müller und übersehen bei völlig, daß bei Müller eine unelastie Flüssigkeit behandelt wird. Es ist her völlig abwegig, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen nach Gl. [33], die W. Müller durch periodische Bewegung einen Wand in der Richtung ihrer ene in einer unelastischen Flüssigkeit h fortpflanzen, gleich der Ausbreitungsschwindigkeit der elastischen Transverwellen nach der Newtonschen Behung zu setzen, wie es in Gl. [37] gehieht. Ganz abgesehen davon, daß auch richtiger theoretischer Behandlung se beiden Geschwindigkeiten ganz verniedene Größenordnungen haben können! Es sei gestattet, bei dieser Gelegenheit h auf folgenden Irrtum hinzuweisen: In [28] wird angenommen, daß $B = 0$ sei, enn das Medium umgrenzt ist, wie in n Fällen der praktischen Viskosime“. In diesem Fall ist aber gerade $B \neq 0$, l die Wellen werden von der Wand lektiert. Nur im unbegrenzten Medium let keine Reflexion statt und ist daher $= 0$; dieser Fall ist bei W. Müller bendelt.
Somit lösen auch die Ausführungen ses Abschnittes das gestellte Problem keiner Weise.

*„Quantenmechanische Interpretation“ (S. 139—140):*

Zu diesem Abschnitt müssen wir bemerken, daß uns seine Ausführungen völlig verständlich geblieben sind. Es wird hier Gesetz aus einer bloßen Dimensionsrachtung „abgeleitet“, ohne wenigstens terher verifiziert zu werden. Aber auch nn noch bleibt der Zusammenhang mit n folgenden Schlüssen rätselhaft. Es wird von der Definitionsgleichung einer wtonschen Flüssigkeit zu Beginn des schnittes ausgegangen; auch Gl. [41] — soweit sie überhaupt sinnvoll ist — bezieht sich auf eine Newtonsche Flüssigkeit. Was hat das also mit Strukturmechanik und Strukturviskosität zu tun?

*Zusammenstellung einiger z. T. sinnstörender Druckfehler*

Seite 136, Spalte 1, Zeile 3: $t/\tau$ anstatt $\mathfrak{t}/\tau$
Gl. [9]: $d\mathfrak{P}/dt$ anstatt $d\mathfrak{P}/dt$
Gl. [10]: $\int e^{t}\,\mathfrak{G}\,(t)\,dt$ anstatt $\int e^{-t}\,\mathfrak{G}\,(t)\,dt$
Gl. [13]: $\int e^{t}\,\mathfrak{t}^{x}\,dt$ anstatt $\int e^{t}\,\mathfrak{t}^{-x}\,dt$

Seite 138, Spalte 1: Gl. [18]: auf der rechten Seite

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{statt} \quad -\frac{\partial P}{\partial x}$$

(es handelt sich natürlich um den Normaldruck und nicht um die Schubspannung)

zwei Zeilen darunter: $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ anstatt $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$

Spalte 2: Gl. [29]: $u = A\,e^{-\vartheta}\ldots$ anstatt $u = e^{-\vartheta}\ldots$

Seite 139, Spalte 1: Gl. [35]:
$c' = c - \lambda\,dc/d\lambda$ anstatt $c - dc/d\lambda$
Gl. [36]: auf der rechten Seite
$-4\pi\mu\lambda^{-2}$ anstatt $-4\pi\mu\lambda^{2}$
Zeile 27: $1/\tau = 4\pi/\mathfrak{T}$ anstatt $1/\tau = 4\pi/\tau$

Zusammenfassung

Die vorstehenden Bemerkungen sind aus Diskussionen im Institut für Reibungsforschung, Göttingen, unter der Leitung von Prof. G. Vogelpohl entstanden, als die Mitarbeiter bei der Durchsicht der genannten Veröffentlichungen immer wieder auf Schwierigkeiten und Unklarheiten stießen. Infolge der Irrtümer und mathematischen Fehler, die den Verff. bei der Aufstellung ihrer Theorien unterlaufen sind, sind wir der Ansicht, daß die vorgelegten Arbeiten noch weit davon entfernt sind, Grundlagen für eine Theorie der Strukturmechanik rheonomer Systeme zu bilden. Es werden durchweg sehr einfache Ausgangsgleichungen, deren Voraussetzungen den Vorgängen in strukturviskosen oder quasiviskosen Flüssigkeiten bei weitem nicht genügen, dazu benutzt, nach mathematisch, aber auch physikalisch völlig abwegigen Manipulationen Ergebnisse zu liefern, die mit Messungen an nicht-Newtonschen Flüssigkeiten übereinstimmen sollen.

In der Arbeit „Zur Frage der Kavitation“ besteht die „Theorie“ einmal darin, aus einer logarithmischen Auftragung, die mathematisch völlig unhaltbar ist, Gesetzmäßigkeiten abzulesen, die gar nicht bestehen; dabei wird überdies das mathematische Symbol $\infty$ durch den Elastizitätsmodul $E$ ersetzt, der nichts mit der Ausgangsgleichung zu tun hat, und somit „bewiesen“, daß „das System schwingungsfähig“ ist. Zum anderen werden durch Einsetzen des Blasenradius in die für Longitudinalschwingungen eines elastischen Stabes bekannte Gleichung Schlüsse über elastische Schwingungen von Kavitationsblasen gezogen, die einen Zusammenhang mit dieser Gleichung vermissen lassen.

Die „rheologische Theorie der Lagerreibung“ besteht im wesentlichen darin, in den — im übrigen auch noch falsch verstandenen — bekannten Lösungen der hydrodynamischen Theorie der Lagerreibung für konstante

Viskosität an Stelle dieser hinterher die aus Messungen gewonnene Veränderlichkeit der Viskosität zu berücksichtigen; ein mathematisch nicht gerechtfertigtes Vorgehen!

Die Ergebnisse der dritten Arbeit, „Quasiviskosität und Strukturviskosität", entstehen im wesentlichen folgendermaßen: Das Lösungsintegral einer einfachen linearen Differentialgleichung erster Ordnung wird durch fortgesetzte partielle Integration in Form einer unendlichen Reihe mit alternierendem Vorzeichen geschrieben; diese Reihe hat kein „letztes Glied". Es wird aber ein solches angenommen, als $x$-tes bezeichnet, obwohl $x$ keine ganze Zahl ist, und ihm das Vorzeichen $(-1)$ zugeschrieben. So entsteht ein „imaginäres Glied", d gar nicht existiert. Über dieses Glied entsteht dann a einem unverständlichen „Integrationsweg" die Gamm funktion; der als vermeintliche Lösung hingeschriebe Ausdruck erfüllt dabei nicht einmal die Ausgangsgl chung. An Stelle der Gammafunktion wird die unvo ständige Gammafunktion eingeführt, darüber hina diese in einem passend gedrehten Koordinatensyste unter passender Verzerrung des Maßstabes aufgetrag und so ein Bild gewonnen, das dann den gemessen Kurven ähnlich sieht.

## Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von Herrn W. Kochanowsky

*Von H. Umstätter und R. Schwaben (Berlin)*

*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 9. Oktober 1954

Für den aufbauenden Teil der Kritik sind wir dem Referenten dankbar, insbesondere für die Auffindung der uns entgangenen Druckfehler. Sie beziehen sich vorwiegend auf die Zwischenrechnungen und gehen kaum in die diskutierten Endgleichungen ein. Einige Druckfehler sind schon von uns selbst berichtigt worden [Kolloid-Z. ***124***, H. 1 S. 45 (1951)]. Um neue Unklarheiten zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, daß z. B. bei dem Referenten in Gl. (30), Seite 109, Zeile 27 von unten, die Klammer fehlt. Es muß heißen:

$$\frac{1}{2\,(1-\chi^2)}\left[\frac{\chi \sin\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - 3\,I_2 - I_1\right] \text{ statt}$$

$$\frac{1}{2\,(1-\chi^2)} \cdot \frac{\chi \sin\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} + 3\,I_2 - I_1 .$$

(Die zitierte Gl. (7) entspricht auch nicht dem Original.)

Schon daraus ist ersichtlich, wie schwierig es ist, wirklich makellose Referate über so komplexe Probleme zu schreiben.

Zu dem restlichen Teil der Kritik möchten wir wie folgt antworten:

Der Referent hat offenbar übersehen, daß auch die Oberflächenspannung $\Omega$ nach der Gleichung von Eötvös, Ramsay, Shields und Katayama

$$\Omega = K\,(T_K - T - \sigma)$$

ebenfalls temperaturabhängig ist (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie). Ferner wird übersehen, daß auch der Dampfdruck der ungekrümmten Oberflächen nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$p_\infty = p_+ e^{-Q/RT}$$

noch temperaturabhängig ist, so daß die vollständige Gleichung (5) wie folgt aussieht:

$$p_a = p_+ e^{-Q/RT}\, e^{-\frac{2\,\Omega\,M}{r\,\varrho\,R\,T}} - \frac{2\,K\,(T_K - T - \sigma)}{r}.$$

Der Differentialquotient für den Gren übergang $r \to \infty$

$$\lim_{r\to\infty} \frac{d\ln p_a}{dT} \neq 0$$

wird also nicht gleich Null, sondern

$$\lim_{r\to\infty} \frac{d\ln p_a}{dT} = + \frac{Q}{R\,T^2}.$$

Darin bedeutet $Q$ die molekulare Verdam fungswärme, deren Wert $Q = 9{,}732$ Cal/M man natürlich sehr genau kennt.

Für die Kurven wurden aber nicht d berechneten, sondern die aus den Tabelle werken bekannten, experimentell bestimm ten Werte eingesetzt. Daher auch die ve einfachte Gleichung.

Ein logarithmisches Koordinatensyste wurde gewählt, weil man 6—8 Zehne potenzen nicht mehr in Linearkoordinat darstellen kann. Außerdem wird der Übe gang zur Dampfdruckgleichung (die ei Exponentialfunktion ist) besser vera schaulicht. Bei halblogarithmischer Au tragung, bei der nur die Drücke in d Nähe des Nullpunktes darstellbar sin erhält man nebenstehendes Bild (Abb. 1

Daraus ist ohne weiteres zu erkennen, d die der „Elastizität" der Blase proporti nalen Steilheiten $dp/d\ln r$ in der Gleic gewichtslage (d. h. um den Nullpunk stark temperaturabhängig sind. Dara folgt eine temperaturabhängige Eigenfr quenz, ihre Verstimmbarkeit gegen ei feste Erregerfrequenz bei Temperatu änderung und damit der selektive Chara ter der Kavitation. Das ergibt sich al nicht bloß aus der „originellen" Art d Auftragung, sondern kann auch math

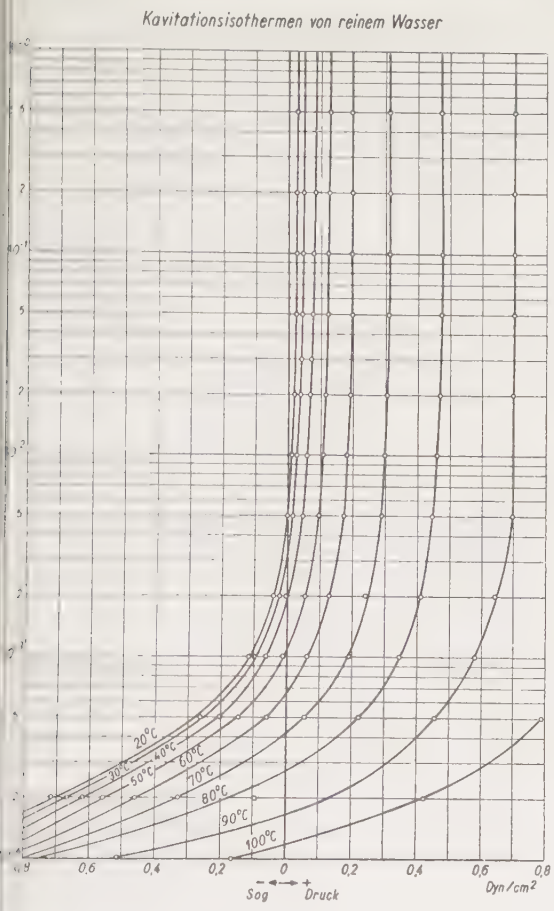



Abb. 1.

atisch gezeigt werden. Für konstante emperatur ist

$$dp_a/d\ln r = \frac{2\,\Omega}{r}\left(1 + \frac{Mp\infty}{\varrho RT}\, e^{-\frac{2\,\Omega\,M}{r\varrho RT}}\right).$$

Ein Jahr nach dem Erscheinen meiner rbeit zitiert L. Bergmann in seinem Verk „Ultraschall" 5. Aufl. (Stuttgart 949) S. 612 ältere Arbeiten von Minaert nd Smith, die für die Eigenfrequenz der lasen für kleine $\frac{2\,\Omega}{r}$ folgende Gleichung ngegeben haben (für große Gasblasen):

$$\nu = \frac{1}{2\,r\pi}\sqrt{3\,\frac{K}{\varrho}\,p_0}\;(K = c_p/c_v).$$

ach meiner Auffassung ist die Eigenfre- nz (für kleine Dampfblasen):

$$\nu = \frac{1}{2\,r\pi}\sqrt{\frac{3\,(d\ln p/d\ln r)\,p_a}{\varrho}}.$$

n beiden Fällen wird die Kavitation als chwingungsvorgang aufgefaßt.

Der Unterschied zwischen der älteren nd der neueren Auffassung besteht darin, aß ich eine stärkere Temperaturabhängigkeit finde als Minaert und Smith, wie das die Versuche von Peters und Rhightmire auch zeigen (Selektivität der Kavitation).

Zu den Bemerkungen zu unserer gemeinsamen Arbeit möchten wir vorwegnehmen, daß sie unter dem Titel „Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung" erschienen ist und daher nur einen bescheidenen Beitrag zu dem komplexen Verhalten strukturviskoser Öle darstellt.

Auf S. 105 erste Zeile von oben wird vom Referenten behauptet:

„In Wahrheit wirken aber die negativen Drücke auf der der Druckseite gegenüberliegenden Seite des Zapfens als Sog und verdoppeln somit die Tragkraft theoretisch bei einem vollumschließenden Lager."

Das trifft nur zu, wenn das Druckmaximum genau 90° gegen die engste Stelle verschoben ist; dann hat aber das Lager so gut wie gar keine Tragfähigkeit, weil das nur bei nahezu zentrischem Lauf möglich ist. Sobald sich die Welle verlagert, rücken Druck- und Sogmaximum immer näher an die engste Stelle heran, und ihre Komponenten sind dann einander immer mehr entgegengerichtet. Bei der Exzentrizität von nahezu 1, also da wo das Lager erst große Lasten zu tragen vermag, würden sich Sog und Druck nahezu aufheben.

Die Frage ist aber praktisch bedeutungslos, nachdem Vogelpohl festgestellt hat, daß Öle schon bei 0,5 kg/cm² zu schäumen beginnen [VDI Forschg. H. 386 (Berlin 1937)] und daher auch nur verschwindend kleine Absolutbeträge zur Druckentwicklung liefern. (Auf der Druckseite betragen die Drücke in der Regel das Hundertfache). Die Auffassung, daß in Gasen negative Drücke auftreten können, ist irrig. Es können nur Unterdrucke (Vakua) von höchstens 1 at auftreten, weil das Gas sofort expandiert. Das Auffallendste am luftgeschmierten Lager ist seine außerordentlich geringe Tragfähigkeit, weil dort die hydrodynamischen Drücke von der gleichen Größenordnung sind wie die Unterdrucke. Das ist aber kein Beweis dafür, daß der Unterdruck dies erst ermöglichte, denn man kann auch halbumschließende Lager, bei denen die Unterdruckhälfte größtenteils fehlt, mit Luft betreiben.

Die Raumdiagramme wurden nicht nur zum Zwecke der „mechanischen Quadratur" gezeichnet, sondern vor allem zur Veranschaulichung. Die Tabellen wurden auch gerechnet. Die Behauptung, daß diese

Integrale „so oft tabuliert worden sind", erstaunt uns; denn in den von uns zitierten 25 Arbeiten zu diesem Thema waren sie nicht zu finden. Selbst in beiden Bänden von Jahnke und Emde fehlen sie noch. Für einen entsprechenden Hinweis wären wir dankbar.

In der diskutierten Diskussionsbemerkung von A. A. Milne wird uns folgendes empfohlen:

„In the more general case a graphical solution is necessary..." Milne hat in Oxford ausdrücklich bemerkt, daß er mit seiner Arbeit nur eine qualitative Erklärung für die Versuche von Cohn und Oren geben wollte. Höhere Ansprüche stellen auch wir nicht.

Die Gleichung (35) kann selbstverständlich nur ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle an der betreffenden Stelle ausdrücken, bei der keine Rücksicht auf die Abweichungen quer zur Schmierschicht genommen wurde. Auch in der Kapillare kann bei strukturviskosen Ölen ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle angegeben werden.

Die Versuche von Cohn und Oren zeigen jedenfalls die Abstumpfung des Druckmaximums und die gleichmäßigere Druckverteilung. Die Verschleppung der „Nullstelle" bei Fetten mit hoher Relaxationsdauer ist vom Verf. bei anderer Gelegenheit erwähnt worden [Kolloid-Z. ***116*** H. 1, S. 26 (1950) rechts unten].

Der Ausdruck „komplex" wurde von uns im Sinne von „kompliziert", nicht im Gegensatz zu „reell" gebraucht.

Die Unterscheidung zwischen totaler und differentieller Viskosität ist kein „kompliziertes Unternehmen", sondern eine rheologisch bedingte Notwendigkeit, ohne die man z. B. bei Binghamschen Körpern überhaupt keine Viskosität definieren kann (siehe A. A. Milne, Vortrag II. Internationaler Rheologie-Kongreß Oxford 1953).

Der Einwand, daß bei Sommerfeld die $\varphi$-Werte vom Druckmaximum aus gezählt werden, ist auch nicht stichhaltig. Bei Sommerfeld (W. Müller S. 210) heißt es:

$$h = \delta + e \cos \varphi;$$

für $\delta = R - r$ und $e = r\,\psi\,\chi$ bzw. $\frac{R}{r} = \psi$ wird

$$h = r\,\psi\,(1 + \chi \cos \varphi),$$

das ist bis auf das Vorzeichen von $\cos \varphi$ genau die Gleichung (18) unserer Mitteilung. Unsere Zählung entspricht z. B. der von K. Bauer (Forschg. Bd. ***14***, H. 2, S. 49). Die Theorie von Sommerfeld verlangt also nicht, daß $\varphi$ vom Druckmaximum aus gezählt wird. Es heißt dort (W. Müller S. 210) nur, daß für $e = 0$ $\varphi_* = \frac{\pi}{2}$ wird, d. h. bei zentrischem Lauf das Druckmaximum um 90° gegen die engste Stelle verlagert wird! (Bei Sommerfeld gegen die weiteste Stelle!)

Die in Abb. 21 gezeichnete Grenzphasenreibungskurve ist für willkürliche Werte von $\Omega$ in Gl. (65) errechnet, für eine andere Grenzphasenspannung würden sich auch andere Werte für die Ruh'reibung ergeben. Dieser Teil der Aufgabe hat aber nichts mehr mit dem eigentlichen Ziel unserer Arbeit zu tun. Ob das Ziel erreichbar ist oder nicht, wird die Zukunft lehren. Die orientierenden Versuche in der Arbeit [Kolloid-Z. ***116*** H. 1, S. 23 (1950)] lassen es jedenfalls wünschenswert erscheinen, daß es weiterverfolgt wird.

Die Gleichung (12) ist so aufgeschrieben, wie sie z. B. in der „Hütte" oder in anderen Formelsammlungen steht. Mit Gl. (12) sollte lediglich gezeigt werden, daß bei gebrochenen Werten von $x$ das Integral nicht mehr durch diese Reihenentwicklung berechenbar ist. Aus der Tatsache aber, daß Integrale von der Form der Gl. (13) durch Gammafunktionen ausdrückbar sind, folgt schon, daß diese Integrale auch für gebrochene Werte von $x$ sinnvoll sind, weil die Gammafunktion die Verallgemeinerung der Fakultät für gebrochene Zahlen darstellt. Zu weit geht aber die Unterstellung, daß wir die Anzahl der Glieder einer Reihe nicht als ganzzahlig betrachtet hätten. Im Gegenteil, das Ergebnis unserer Diskussion ist doch gerade, daß sie zur Darstellung der Fließkurve ungeeignet ist, d. h. daß wir die Gleichung gar nicht weiter verwendet haben, sondern es wurde lediglich gesagt, daß man damit nicht zurecht kommt.

Herr Kochanowsky findet es unverständlich, daß wir gerade den Weierstraßschen Integrationsweg wählten. Wir finden das nicht; denn die Zeit Null bedeutet doch, daß man zur Zeit Null schon auf ein endliches Geschwindigkeitsgefälle $\mathfrak{G}_0$ gelangen kann, was in einem Inertialsystem kaum möglich ist. Das sind Schwierigkeiten, die in irgend einer Form heute noch allen Relaxationstheorien anhaften. Auch die linearen Theorien der Relaxation bei

echselverformung betrachten nur einge-hwungene Zustände und nicht auch lche zur Zeit $t = 0$.

Aber auch dieser Angriff ist auf die hlußfolgerungen ohne Einfluß, weil die l. (13) nicht für die weiteren Rechnungen rwendet wurde. Sie kann selbstver-ndlich durch Differentiation nicht in l. (9) übergehen.

Gl. (9) enthält ja $\mathfrak{G}$ noch als Konstante d nicht als Funktion von ($t$). Zwischen l. (13) und Gl. (14) besteht überhaupt in direkter Zusammenhang, weil die e eine vollständige, die andere eine un-llständige Gammafunktion darstellt. Gl. 3) wurde lediglich dazu benutzt, um an and der Abb. 1 (Fließkurve) diskutiert zu rden, wobei sich ergab, daß Abweichun-n zwischen Theorie und Experiment zu rzeichnen sind, die wir darauf glaubten rückführen zu können, daß die Verweil-it in der Kapillare begrenzt (und nicht endlich) ist. Daraus zogen wir den hluß, daß, wenn Gammafunktionen h überhaupt zur Darstellung von Fließ-rgängen eignen sollten, dann nur in r Form der unvollständigen Gamma-nktionen. Dies ist aber kein zwingender athematischer Schluß, sondern die Fol- eines Vergleichs mit den Tatsachen. as jetzt folgt, ist eine neue Vermutung, der man geführt wird auf Grund des rangegangenen Vergleichs der Rechnung it den Tatsachen. Die weitere Rechnung f Grund dieser neuen Annahme zeigt, ß die unvollständige Gammafunktion in hem Spezialfall in die Gaußsche Fehler-nktion übergeht. Das bedeutet zunächst r ganz allgemein, daß Fließkurven sich einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz s Geraden darstellen lassen müßten, was perimentell geprüft und bestätigt werden nnte.

Es ist also nicht so, daß Gl. (6) nur eine nfache Annäherung ist, sondern Gl. (6) die dimensionslose Schreibweise des ssischen linearen Maxwellschen Re-xationstheorems, von dem man weiß, daß nicht immer gilt. Die allgemeine For-rung ist die, daß $\mathfrak{G}$ eine Funktion von ist (Gl. 10), die nur dann integrierbar ist, nn man $\mathfrak{G} = f(t)$ kennt. Eine mögliche pothese war z. B. $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_0\, t^*$, das nicht-eare Stromprofil. Ich möchte hier aus-ücklich betonen, daß diese Forderung $f(t)$ nicht etwa eine bloß hinreichende rderung ist — nein, sie ist eine not-ndige Forderung, denn $\mathfrak{G}$ = konstant würde einer unendlich hohen Ausbreitungs-geschwindigkeit gleichkommen, was un-möglich ist. Wir haben also nicht aus einer nicht geltenden Gleichung durch mathe-matisch nicht gerechtfertigte Operationen überzeugende Lösungen versucht, sondern eine zwar allgemein verwendete, aber nicht immer zutreffende Gleichung in der not-wendigen Verallgemeinerung formuliert und bekannte Lösungen mit den Tat-sachen verglichen, mit dem Ergebnis, daß von diesen nur die unvollständige Gamma-funktion die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben vermag.

Als Theorie haben wir nur die Scott Blairschen Anschauungen bezeichnet. Eine solche Betrachtungsweise ist aber auch nicht mehr rein empirisch, weil sie auf prinzipielle theoretische Schwierigkeiten hinweist. Die scheinbar unüberbrückbaren Differenzen in unseren Auffassungen liegen offenbar in einer grundsätzlichen Ansicht über die Forschung überhaupt begründet. Der Kritiker glaubt, daß die Forschung entweder rein theoretisch (d. h. streng exakt) oder rein empirisch (d. h. aus-schließlich auf Erfahrung beruhend) sein müsse, während wir der Auffassung sind, daß die Methode auch der Natur des Problems und dem jeweiligen Stande der Entwicklung angepaßt sein kann, d. h. sowohl theoretisch (d. h. einer strengen Axiomatik entsprechend) als auch empi-risch (d. h. nicht ohne Rücksicht auf die Tatsachen) angewendet werden kann. Da-mit soll nicht behauptet werden, daß die Entweder-nur-Theorie-oder-nur-Empirie-Methode nicht auch ihre Berechtigung hätte, wenn entsprechende Veranlagungen vorhanden sind; zu verurteilen ist nur die Intoleranz, mit der die Vertreter der Sowohl-Theorie-als-auch-Empirie-Methoden behandelt werden, deren Ver-anlagung doch auch fruchtbar sein kann, wie im vorliegenden Fall. Der praktische Wert besteht darin, daß man 70—80 % der Experimentalarbeit sparen und verdächtige Meßwerte auf ihre Richtigkeit prüfen kann. Die Steilheit der Kurve läßt sich in An-lehnung an bekannte Vorbilder aus der Akustik, Optik und Elektronik als Halb-wertbreite in Dezibel angegeben, die er-fahrungsgemäß ein Maß für die Polymole-kularität darstellt. Schließlich läßt sich die steilste Stelle der Fließkurve exakt be-stimmen (wichtig für Molekulargewichts-bestimmungen). Die Messungen, die in-zwischen nach dieser Methode ausgeführt

wurden, gehen heute schon in die Tausende, wie ältere Arbeiten von Edelmann (II. Congress on Rheology, Oxford 1953) und neuere von Schurz [Kolloid-Z. *138*, 149 — 155 (1954)] zeigen.

Hier wird also nichts mehr gedreht und auch nichts mehr verzerrt, und die praktische Anwendung ist nicht verwickelt, sondern so einfach, daß sie laufend von Chemotechnikern durchgeführt wird, bei uns und in anderen Laboratorien, die Strukturviskositätsmessungen auswerten.

Zu der Kritik der Seiten 138—139 wäre folgendes zu sagen: Das Maxwellsche Relaxationstheorem bezieht sich auf die lineare Relaxation, d. h. es sagt aus, daß diese Maxwellsche Flüssigkeit im stationären Zustande sich wie eine Newtonsche Flüssigkeit verhält. Wenn man sich auf stationäre Zustände beschränkt, müßte Gl. (37) also gelten; eine weitere Beschränkung, z. B. auf Kapillarströmungen, ist — trotz der Bemerkung bei Gl. (28) — nicht eingeführt worden. Der Einwand, daß die Vernachlässigung der Konstante $B$ nur im unendlichen Flüssigkeitsraum zulässig sei, hat kein merkliches Gewicht, weil die räumliche Dämpfung

$$\delta_* = \sqrt{\frac{\bar{\omega}}{2\,\bar{\mu}}}$$

bei den von uns betrachteten Flüssigkeiten so groß ist, daß die Störung schon in ganz geringer Entfernung von der Wand abgeklungen ist. Es sollte ja auch weiter nichts gezeigt werden, als daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit selbst wieder eine Funktion der Relaxationsdauer ist und daher unter Umständen bis zu einer Kriechgeschwindigkeit entarten kann wie beim Propfenfließen und ihre Berücksichtigung eine unabdingbare Forderung bleibt.

Schließlich ist zu S. 139—140 zu sagen, daß eine diskontinuierliche Flüssigkeit (und nur solche gibt es strenggenommen, weil selbst Wassermoleküle z. B. noch einen Durchmesser von $1^1/_2 \times 10^{-8}$ cm haben), Impulse gar nicht ohne Zerstreuung übertragen können und auch diese Betrachtung auf ganz anderem Wege (über das Quantenprinzip) wieder zu Gammafunktionen führt. Nur bei sehr hochdispersen Stoffen, die die Kontinuitätsbedingung einigermaßen erfüllen, kann Newtonsches Verhalten erwartet werden. Es wird also nicht ein Gesetz aus einer bloßen Dimensionsbetrachtung abgeleitet, sondern es wird gezeigt, daß der Kontinuitätsbegriff auch bei Fließvorgängen mit der quantenhaften Ausbreitung der Energie im Widerspruc steht, und gezeigt, in welchen Grenze sich das merklich auswirkt.

Das Wesen der ganzen Strukturmechani besteht doch darin, aus dem mechanische (Fließ-)Verhalten auf die Struktur de Flüssigkeiten zu schließen, was einer Kor tinuumstheorie niemals gelingen kann, we der Kontinuitätsbegriff den Strukturbe griff per definitionem ausschließt.

Aus allen diesen Bemerkungen geht her vor, daß die Kritik keinen Einfluß auf di von uns gezogenen Schlußfolgerungen ha Ich stehe nach wie vor auf dem Standpunkt daß der selektive Charakter der Kavitatio durch die alte Blaseneinsturztheorie nich restlos erklärt werden kann und die Annah me einer Resonanztheorie zu empfehlen ist

Wir glauben ferner nach wie vor, da rheologisch wirksame Zusätze in Schmier ölen die Last gleichmäßiger über de Lagerumfang verteilen und gegen schwan kende Betriebsbedingungen unempfind licher machen.

Wir glauben, daß die strukturmechani sche Reibungsforschung die hydrodyna mische zu ergänzen vermag und diese sic gegenseitig nicht ausschließen. Da di Gegenseite eine andere Auffassung ver tritt, sei mir gestattet, auch zu den Arbei ten unserer Kritiker Stellung zu nehmen

Da von Herrn Kochanowsky bis vo kurzem keine rheologischen Arbeiten er schienen sind, muß ich mich an die Arbeite von Herrn Vogelpohl halten, unter desse Leitung nach Mitteilung des Referente diese Diskussionen standen. Das geschieh nicht in der Absicht, diese Arbeiten z verunglimpfen, sondern lediglich um z zeigen, was man aus einem wissenschaft lichen Lebenswerk machen kann, wenn ma daraus Sätze willkürlich aus dem Zu sammenhang herausreißt und im Lichte de neuesten Forschungsergebnisse der Gegen wart betrachtet. Hierzu einige Beispiele Beispiel I. VDI-Forschungsheft Nr. 38 (1937) Seite 2:

„Der Schmiervorgang ist ein mechanischer Vorgang.

Dieser Satz ist gesperrt gedruckt, offen bar weil der Verfasser ihm eine ganz be sondere Bedeutung beimißt. Auf den erste Blick erscheint er zunächst selbstverständ lich. Bei näherer Betrachtung erweist e sich aber als unvollständig; denn bein Schmiervorgang wird Wärme frei, so da er zumindest noch einen thermische Aspekt hat. Schließlich verringert die Rei bungswärme die Viskosität, und die Vis

osität-Temperaturfunktion ist ein Problem der Molekularphysik. Hierzu kommen noch die rheologischen Effekte.

Dies zu erwähnen ist wichtig, weil der Verfasser die molekularphysikalische Reibungsforschung offenbar grundsätzlich ablehnt, wie aus den weiteren Beispielen hervorgeht.

Beispiel II. l. c. Seite 2 rechts oben:

„Die Beachtung aller von der richtig durchgeführten hydrodynamischen Theorie geforderten Umstände macht wahrscheinlich solche ad hoc geschaffenen Hilfsgrößen überflüssig."

Dabei geht schon aus den Versuchen von Hardy [Roy. Proc. Med. Lond. A. **88**,30 (1913)] hervor, daß die Haftreibungskoeffizienten mit steigendem Molgewicht abnehmen

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pentan | 0,6821 | Äthanol | 0,6451 |
| Hexan | 0,6509 | Propanol | 0,6160 |
| Heptan | 0,6265 | Butanol | 0,5832 |
| Oktan | 0,5983 | Oktanol | 0,4575 |
| Undekan | 0,5175 | Undekanol | 0,3637 |
| | Hexylsäure | 0,4456 | |
| | Heptylsäure | 0,3672 | |
| | Decylsäure | 0,1293 | |
| | Palmitinsäure | 0,0075 | |
| | Stearinsäure | 0,0052 | |

obwohl die Viskosität bekanntlich innerhalb einer homologen Reihe ansteigt. Dieses Verhalten widerspricht der hydrodynamischen Theorie der Reibung, weil nach ihr die Reibungskoeffizienten mit der Viskosität ansteigen sollen.

Beispiel III. Seite 22 rechte Spalte oben:

„Man erkennt aus Abb. 31 bis 33, daß zwei Öle mit gleicher Anfangszähigkeit und nahezu gleichem Temperaturverlauf in der Schmierschicht beträchtliche Abweichungen in der Tragfähigkeit aufweisen können, wenn es sich um größere Unterschiede in der Temperaturempfindlichkeit, also um zähigkeitsflache oder zähigkeitssteile Öle handelt."

Entweder Anfangszähigkeit und Temperaturverlauf sind nahezu gleich, dann können keine größeren Unterschiede bestehen; oder sie weichen voneinander ab, dann sind sie aber nicht nahezu gleich. Es kann nicht etwas wesentliche Ursache und zugleich belanglos sein. Im Lager treten z. B. Temperaturdifferenzen von $\pm 3\,^{\circ}C$ auf. Die Temperaturempfindlichkeiten der Öle bewegen sich in den Grenzen von 4–6 % pro °C, d. h. der Unterschied zwischen den temperaturempfindlichen und den unempfindlichen Ölen beträgt $\pm 2$ %, das ergibt Unterschiede von $3 \times 2 = 6$ %, also Werte, die nur selten über der Größenordnung der bei Lagerprüfständen üblichen Meßfehler liegen. Damit können jedenfalls die von Hardy beobachteten Effekte (Faktor 120!) nicht erklärt werden.

Beispiel IV. Gewissermaßen als Quintessenz der ganzen Arbeit heißt es auf S. 25 rechte Spalte oben:

„Die Größe $\beta/\gamma\, c$ liefert ein gleiches Maß für die Schmierfähigkeit eines Öles wie die Messungen auf der Thomaschen Ölprüfmaschine."

($\beta$ bedeutet die Steilheit der Viskositäts-Temperaturfunktion, $\gamma$ das Raumgewicht und $c$ die spezifische Wärme).

Man braucht nicht erst auf die schlechten Notlaufeigenschaften der ungedopten Öle mit extrem flachen V. T.-Kurven hinzuweisen, um diese Behauptung zu widerlegen. Dies hätte der genannte Verfasser an einem selbst gebauten quecksilbergeschmierten Lagerprüfstand (Quecksilber hat eine besonders flache V. T.-Kurve), der bei Vorführungsversuchen wiederholt versagt hat, selbst feststellen können.

Beispiel V. VDI-Forschungsheft Nr. 425 (1949) S. 2 linke Spalte:

„Zum anderen kann ein Schmiermittel verwendet werden, dessen Viskosität von der Temperatur unabhängig ist."

Selbst die Silikone erfüllen diesen Wunsch nicht. Nur wässerige Lösungen eines Alkyl-Phenyl-Polyglykol-Äthers haben ein Viskositäts-Temperatur-Minimum, d. h. sind in einem einzigen Punkt viskosität-temperatur-unempfindlich.

Wie viel einfacher wäre manches, wenn man nicht so sehr auf künftige „Wunder" der Chemie hoffte und dafür eher bereit wäre, die Erscheinungen anzuerkennen, die, wie z. B. die Molykote (Molybdändisulfid) zeigen, bereits praktisch genutzt werden.

Beispiel VI. Auf S. 14 rechts unten, Abschnitt 3.1 steht die Formel

$$\eta = \eta_0\,(1 - E\,\delta),$$

d. h. die Viskosität soll mit der Temperatur linear abnehmen und negativ werden können!

Die Viskosität nimmt aber weder linear mit der Temperatur ab, noch kann sie negativ werden. Es sei dahingestellt, ob diese vereinfachte, sachlich ungerechtfertigte Gleichung hingenommen wurde, um weiterrechnen zu können, oder ob andere Überlegungen dazu führten.

Beispiel VII. Öl und Kohle Nr. 37 (1939) S. 723 rechte Spalte, 7 b:

„Mit dem Aufhören hydrodynamischer Wirksamkeiten, also dem Übergang in die molekulare Struktur, hat diese Größe (gemeint ist die Mindestschichtdicke $h_{min}$) nichts zu tun."

Die von Ubbelohde, ferner von v. Schiessl mit einer optischen Interferenz-

methode gemessenen Mindestschichtdicken sind von der Größenordnung 0,1 bis 6 $\mu$. Die großen Schmiermittelmoleküle haben aber Längen von mindestens 10 bis 100 Ångström. Die beiden Werte liegen also kaum mehr als eine Größenordnung auseinander. In diesem Bereich grober Diskontinuitäten kann man aber nicht mehr mit einer Kontinuumstheorie auskommen. Beispiel VIII. Seite 728 linke Spalte oben:

„Es unterliegt gewiß keinem Zweifel, daß einerseits ein vertieftes Studium des hydrodynamischen Schmiervorganges und andererseits die Schaffung sauberer Versuchsbedingungen in Lagermetall- und Ölprüfmaschinen zu übereinstimmenden Ergebnissen führen und unsichere Größen wie die zahlenmäßig noch nicht erfaßte Oiliness mehr und mehr ausschalten werden."

Das ist keineswegs der Fall, denn die in steigendem Maße verwendeten E. P. Dopes und Additives beweisen das Gegenteil. Man kommt in Wahrheit bei höheren Beanspruchungen der Lager mit der klassischen hydrodynamischen Theorie immer weniger aus. Beispiel IX. S. 728 Absatz 16:

„Die bisher noch nicht mit berücksichtigte Thixotropie läßt nun auch noch Bedenken an einer brauchbaren Viskositätsbestimmung bei einschlägigen Versuchen aufkommen."

Nach Freundlich und Péterffy ist Thixotropie eine reversible und isotherme Sol-Gel-Umwandlung. Sie macht sich viskosimetrisch durch eine zeitliche Veränderung der Viskosität bemerkbar. Wenn man Beharrungszustände abwartet, sind auch diese Messungen reproduzierbar. Die Viskositätsmessungen sind um mindestens eine Größenordnung genauer als die Messungen auf den Lagerprüfständen, und es ist nicht üblich, genaue Meßmethoden durch ungenauere zu prüfen.
Beispiel X. Öl u. Kohle Nr. 37 (1939) S. 728:

„Die Grundlagen des Begriffes Oiliness müssen also in jeder Richtung nachgeprüft werden, ehe eine Zweckforschung auf diesem Gebiet weiter fortgesetzt wird."

Die rheologische Forschung der letzten Jahre hat gezeigt, daß Schmiermittel, denen größere Mengen lyophiler Kolloide einverleibt werden, ihre Viskosität im Lager um Größenordnungen isotherm verringern können. Das sind Effekte, die selbst bei weitestgehender Vereinfachung der hydrodynamischen Theorie in Erscheinung treten. Da auf V. I. gedopte Öle heute in wachsendem Maße verwendet werden, ist eine Erforschung ihrer Eigenschaften dringend geboten, und es ist nicht, wie der Autor meint, „schärfstens zu prüfen, ehe eine Zweckforschung ... fortgesetzt wird".

In der heutigen Zeit, in der wir von der individuellen persönlichen Arbeit immer mehr zum „teamwork" übergehen, kann man schwer feststellen, wo die Verdienste um eine Entwicklung liegen; nur krasse Fehlprognosen lassen sich nachträglich durch Vergleich mit den Tatsachen feststellen. Es läßt sich jedenfalls heute einwandfrei erkennen, daß der Rahmen der klassischen Hydrodynamik für eine solche Entwicklung zu eng war. Die Hartnäckigkeit, mit der diese These unter Einsatz der ganzen Autorität ihrer Vertreter verfochten wurde, ist die Hauptursache dafür, daß wir trotz der grundlegenden Arbeiten bedeutender deutscher Forscher auf dem Gebiet in der Entwicklung zurückgeblieben sind.

Wir sind aber jedem, der unsere Arbeiten kritisch überprüft und uns weitere Anregungen vermittelt oder auf Irrtümer aufmerksam macht, aufrichtig dankbar, weil durch Zusammenarbeit am ehesten das Versäumte nachgeholt werden kann.

## Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky

*Von W. Kochanowsky (Göttingen)* (Eingegangen am 9. November 1954)

Die Herren Verfasser gehen in ihrer Entgegnung an meinen Ausführungen sachlich vorbei und kommen zu dem Schluß, daß meine Kritik keinen Einfluß auf die von ihnen gezogenen Schlußfolgerungen habe, sondern sich vorwiegend auf die Zwischenrechnungen beziehe. Gerade gegen diese „Zwischenrechnungen" richtete sich meine Kritik, in der ich aufzeigte, wie die Herren Verfasser ausgehend von viel zu einfachen Gleichungen durch mathematisch und physikalisch falsches Vorgehen ihre Ergebnisse theoretisch gewonnen zu haben glauben. Sie versuchen jetzt, meine Einwände dadurch zu entkräften, daß sie ganz neue Gesichtspunkte in die Diskussion werfen. Hierzu möge nur ein Beispiel angeführt werden:

Zu Beginn ihrer Entgegnung behaupten die Herren Verfasser, ich hätte verschiedene bekannte Tatsachen, wie die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspanung und des Dampfdruckes der ungekrümmten Oberflächen, übersehen. Sie bekräftigen diese Ansicht dadurch, daß sie jetzt die im ersten Abschnitt meiner Bemerkungen zitierte Gleichung (5) erweitern. In Wahrheit habe ich nichts übersehen, sondern lediglich gezeigt, daß man aus der ursprünglich hin-

eschriebenen Form der Gleichung (5) auf ogischem Wege keinesfalls zu den angebenen Ergebnissen gelangen kann. Meien Einwand, man könne den Wert ,732 kcal/Mol der molaren Verdampfungswärme unmöglich mit dieser Genauigkeit urch „graphische Differentiation" von aufezeichneten Kurven finden (Seite 156, . Spalte, 7. Zeile von unten in der zitierten rbeit), bestätigen die Herren Verfasser adurch, daß sie jetzt zugeben, daß man iesen Wert „natürlich sehr genau kennt". Dieses eine Beispiel kann genügen. Jeder enner der Materie sieht ohne weiteres, daß die Stichhaltigkeit meiner Bemerkungen durch die Entgegnung nicht widerlegt worden ist. Ich hielt es für meine Pflicht, lediglich die Fachwelt darauf aufmerksam zu machen, daß sich die angeführten Ergebnisse auf dem von den Herren Verfassern eingeschlagenen Weg nicht gewinnen lassen. Hätte ich meine Feststellungen der Öffentlichkeit vorenthalten, so würde ich mich im Sinne der Bemerkungen von Herrn Kroepelin (vgl. die Besprechung des Umstätterschen Buches über Strukturmechanik in: Naturwissenschaften ***1951*** Seite 484) mitschuldig gemacht haben.

## Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky

*Von G. Vogelpohl (Göttingen)* (Eingegangen am 28. April 1955)

Herr Umstätter erwähnt in der Eriderung zu den Bemerkungen von Herrn Kochanowsky Veröffentlichungen von ir, die weder in der Kolloid-Zeitschrift rschienen sind noch irgendwie mit dem nhalt seiner Arbeiten im Zusammenang stehen. Mir scheint daher ein näheres ingehen auf diese Dinge hier nicht anebracht. Man möge nur bedenken, daß ntsprechende Zuschriften längst in den eweiligen Zeitschriften erschienen wären, enn sachliche Gründe dafür vorgelegen ätten. Herr Umstätter „reißt", wie r selbst schreibt, „Sätze willkürlich aus em Zusammenhang heraus"; dadurch werden sie allerdings mit entstelltem Sinn wiergegeben. Was gedruckt ist, sieht anders us als die Umstättersche Darstellung im Lichte der neuesten Forschung". Die Kochanowskysche Zuschrift fußt dagen jeweils auf der Gesamtheit der in ihr ritisierten Arbeit und prüft nur die Richgkeit der mathematischen Behandlung, ie sich bei Umstätter als nicht korrekt rweist und damit zu Fehlschlüssen führt. Für eines jedoch muß ich Herrn Umtätter danken, nämlich für den Hinweis, daß ich bereits 1937 die mechanische Natur des Schmiervorganges betont habe. Auf der Tagung in Lüttich im Mai 1954 wurde von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, daß Überlegungen und Versuche im Sinne der Mechanik fördernd für die Erkenntnis des Schmiervorganges und seine praktische Verwertung seien. Herr Leloup sagte in seinem Schlußwort: „C'est tout à l'honneur de l'Industrie petrolière, d'avoir ouvert la voie aux essais mécaniques en laboratoire et en explotation." Für die Prioritätsrettung bin ich Herrn Umstätter sehr verbunden. Daß die Wärme zur Mechanik gehört, ist keine neue Erkenntnis und im Zusammenhang mit Reibungsfragen ohnehin selbstverständlich; schon Clausius betitelte sein grundlegendes Werk: „Mechanische Wärmetheorie". Das erwähnte VDI-Forschungsheft 386 befaßt sich etwa zur Hälfte, das Heft 425 ausschließlich mit Wärmefragen im Zusammenhang mit dem Schmiervorgang im Lager. Wer diese Arbeiten liest, wird die Einwände des Herrn Umstätter ebenso unverständlich finden wie ich.

## Schlußwort in der Auseinandersetzung Umstätter-Schwaben-Kochanowsky-Vogelpohl

*Von H. Umstätter (Berlin)* (Eingegangen am 31. Mai 1955)

Die vorstehenden Schlußworte können icht darüber hinwegtäuschen, daß

a) Herr Kochanowsky die Gl. 5 mathematisch so behandelt hat, als wenn der ättigungsdruck und die Oberflächenpannung temperaturunabhängig wären, as ein fundamentaler Irrtum ist, und

b) Herr Vogelpohl die molekularphysikalische Reibungsforschung heftig bekämpft, ihre schärfste Überprüfung gefordert und gegebenenfalls ihre Einstellung empfohlen hat, obwohl die darauffolgende Entwicklung derselben sich als ungemein fruchtbar erwiesen hat.

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Kurz-Mitteilungen sichern rasch* ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

***Herausgeber und Verlag***

*Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn*

## Entmischung von Gasen bei Strömung im nichtkonstanten Geschwindigkeitsgefälle

*Von F. H. Müller*

(Eingegangen am 4. Mai 1955)

Läßt man ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, zwei Gasen, die sich wesentlich in ihrer Viskosität unterscheiden, durch eine etwa zwei Meter lange Kapillare von 2 mm Durchmesser strömen und entnimmt am Ausgang den Mittelfaden und die Randzone getrennt, so ergeben sich relative Konzentrationsunterschiede der Größe von etwa 0,1 bis 0,5 Volum-%. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit lag mit 40 cm/sec, sicher im laminaren Gebiet. Der Nachweis der Konzentrationsverschiebung erfolgte durch Wärmeleitungsmessung mittels der Schleiermachermethode als Relativmethode. Der Wasserstoff reichert sich in der Randzone an, also im Bereich des größeren Geschwindigkeitsgefälles. (Versuche durchgeführt von G. Zieger)

Wie könnte man eine solche Entmischung in laminarer Strömung verstehen? Nach Helmholtz läuft die Strömung in einer Kapillare derart ab, daß bei gleichen geförderten Mengen die in Reibung dissipierte Energie ein Minimum ist. Wenn also in einem Gasgemisch die Komponente geringerer Viskosität sich in Gebieten des größten Geschwindigkeitsgefälle anreichern würde, so würde die dissipierte Energie bei gleicher Förderung absinken, das dem homogenen Gemisch zukommende Minimum unterschritten werden. Die Entmischung müßte also immer weiter fortschreiten. Jedoch bedingt das sich aufbauende radiale Konzentrationgefälle einen die Konzentration wieder ausgleichenden Diffusionvorgang, mit dem eine zweite Entropieerzeugung und damit Energiedissipation verbunden ist. So stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein. Es wurde also gemäß dem „Prinzip der minimalen Entropieerzeugung" aus der Theorie der irreversiblen Prozesse unter Linearisierung aller Ansätze die gesamte Entropieerzeugung aus Reibung und Diffusion als Funktion der Entmischung ermittelt, das Minimum in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz: Mitte zu Rand gesucht und damit ein Zusammenhang für Entmischung und Strömungsgeschwindigkeit aufgestellt. Die Entmischung steigt naturgemäß außerdem mit der Differenz der Viskositäten und sinkt mit wachsendem Diffusionskoeffizienten. Zahlenmäßig ist diese so berechnete Entmischung jedoch $10^4$ mal geringer als die beobachtete.

Eine weitere Überlegung zeigt aber, daß bei einmal angefangener Entmischung ein zweiter Effekt hinzukommen kann, der diese verstärkt. Dieser Effekt beruht darauf, daß die Viskosität der Gasmischung wesentlich größer ist als der aus den reinen Komponenten linear interpolierte Wert*).

Eine weitere Abschätzung zeigt ferner, daß die Verweilzeit der Gasmischung im Rohr ein mehrfaches der Einstellzeit einer solchen Entmischung beträgt, so daß sich also während der Strömung das Gleichgewicht auch einstellen kann.

Die detaillierten Rechnungen und Versuche werden noch ausführlich mitgeteilt. Weitere Untersuchungen, auch an flüssigen Mischungen, sind im Gang.

*) Genauer, daß außer $\partial\eta/\partial c \neq 0$ auch $\partial^2\eta/\partial c^2 < 0$ für das untersuchte Gemisch gilt.

# Tagungsberichte

## Dritte Schwebstofftechnische Arbeitstagung, Mainz 28. bis 30. 9. 1954

*Von Johann-Ludwig von Eichborn (Karlsruhe und Göttingen)*

(Eingegangen am 30. März 1955)

Die dritte Tagung der Arbeitsgemeinschaft für Schwebstofftechnik[1]) zeigte ein Anwachsen des Interessentenkreises unter Verlagerung des Schwerpunktes von Anwendungen auf allgemeine naturwissenschaftliche und technische Grundlagen. Neben der Medizin[2]) einschließlich Hygiene waren u. a. Meteorologie, Bergbau und Pflanzenschutztechnik vertreten, abgesehen von der allgemeinen „Staubtechnik", mit der enge Zusammenarbeit gepflegt wird[3]).

Eine besondere Note erhält das Gebiet dadurch, daß die modernen „ABC-"(Atom-, Bakterien-, Chemischen) Kriegswaffen alle 3 künstliche Aerosole benutzen. So war ein Vortrag von Dr. W. Herbst-Freiburg dem **Radioaktiven atomtechnischen Aero-**

[1]) Ehrenamtl. Geschäftsführung I. Physik. Inst. Univ. Mainz (Dir. Prof. Dr. H. Klumb).

[2]) vgl. besd. Ber. in der Z. f. Aerosolforschg. (für medizinischen Teil der Vorträge).

[3]) Im Unterschied zum vordringlichen Arbeitsgebiet des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI zählt die Schwebstofftechnik insbesondere auch flüssige (Nebel-)Partikel und Korngrößen unter 1 μm zu ihrem Aufgabengebiet.

**sol** gewidmet. Auch die friedensmäßige Verwendung der Atomenergie wirft neuartige aerosolkundliche Probleme auf infolge der steigenden Menge künstlich radioaktiver isotoper Elemente und ihrer chemischen Verbindungen. Ihre Verbreitung über die Erdoberfläche und in Gewässern erfolgt größtenteils über Aerosolpartikel. Nach W. Herbst (1954) können die atmosphärischen Ringströme Partikelwolken auch in andere Erdteile tragen. (Vgl. auch A. Sitkus, B. Ganz, E. Remy, 1953). Besondere Aufmerksamkeit verdienen radioaktive Isotope biologisch wichtiger elementarer Bausteine mit längerer Halbwertszeit, wie z. B. Sr 90 (25 a) (wasserlösliche Salze, Akkumulierung in Pflanzen und Knochen von Wirbeltieren). Die Bodenuntersuchungen in den USA nach Atombombenversuchen zeigen eine meteorologisch bedingte, in manchen Richtungen von Zentrum der Entstehung oft die nähere Umgebung überspringende Verbreitung hoher Strahlungsintensität; beweisen auch Verseuchung der Erdoberfläche mit zwar zeitlich exponentiell abfallender, doch bei der bisherigen zeitlichen Dichte der Versuchexplosionen schon im Ganzen zunehmender Radioaktivität, und zwar aus nur cm-tiefer Schicht, da die radioaktiven Bausteine der sedimentierten Partikel auch durch starke Regenfälle nicht tiefer ins Erdinnere befördert werden. In der **Diskussion** wies H. Klumb auf ein Wort des Atomwissenschaftlers Oppenheimer: Das durchschnittliche menschliche Vorstellungsvermögen müsse sich erst an die „neue atomchemische Dimension" gewöhnen (z. B. kann ein Laie sich noch kaum vorstellen, daß man radioaktiven Staub nicht durch „Verbrennen" oder gar bloß Zuschütten mit „ätzenden Chemikalien" unschädlich machen kann). Die „C"-Kriegswaffe ist durch die meist als Nebel vorliegenden „Kampfstoffe" schon länger bekannt. Die „B"-Waffe spielt im Rahmen der Lufthygiene ebenfalls bereits in ziviler Forschung eine Rolle. Prof. Dr. A. Goetz, Pasadena, wies auf die Bedeutung z. B. des raschen Nachweises lebender Mikroorganismen in äußerst verdünnter Konzentration, d. h. innerhalb großer Luftmengen hin (s. u.).

Die sonst abgehandelten Themen seien gruppenweise zusammengefaßt:

*1. Herstellung von Aerosolen*

H. Klumb-Mainz erläuterte nach Arbeiten in seinem Institut im Einführungsvortrag: **Neue Verfahren zur Erzeugung und meßtechnischen Definirung von Aerosolen** die Unterschiede mechanischer, elektrostatischer, thermischer Verfahren, z. T. in Demonstrationen. Unter den mechanischen stehen Zentrifugal- und Preßgaszerstäubung für Tröpfchen unter 1 µm zur Verfügung. Mit der Klumbschen Ringspaltdüse (s. u. Pfaff) wurden auch Gefriernebel aus Paraffin- und Metallschmelzen vorgeführt. Ein Vorteil des Zentrifugalzerstäubers liegt in der einstellbaren Konzentration des Aerosols. Die entwickelte Konstruktion kann auch mit elektrostatischer Zerstäubung kombiniert werden. Besonders **diskutiert** wurden **„Normaerosole"** für Vergleichs- und Prüfzwecke (Erzeuger-, Meßgeräte, Filter!). Es ist Wert zu legen auf chemische Reaktionsträgheit, $H_2O$-abweisende Oberfläche und Variierbarkeit der physikalischen Eigenschaften (Siliconöle empfehlenswert).

A. Winkel-Bonn wies auf von ihm erprobte Sudanrot-G-Nebel mit kugelförmigen Partikeln wegen des Vorteils einfacher quantativ-analytischer Bestimmbarkeit hin. Für feste Partikel bieten wegen der Kugelgestalt Gefriernebel einfache Verhältnisse (nach vorläufigen Erfahrungen am Landmaschineninstitut Göttingen ist jedoch auf Lunkerbildung in den erstarrenden Tropfen, sowie auf Zwillings- und Satelliten-Aggregate zu achten. Ref.). H. Stolzenberg-Hamburg empfahl Phosphornebel in indifferentem Gas für Untersuchungen über Verteilung und Vermischung in Luft, da sie in der Vermischungszone leuchtend verbrennen.

K. Bisa-Grafschaft/Hochsauerland berichtete über **Ultraschallvernebelung mit focussierenden Bariumtitanatschwingern.** In wannenförmigen Schwingern aus dem neuen piëzoelektrischen Werkstoff werden Kapillarwellen der zu vernebelnden Flüssigkeit erzeugt, aus welchen der Nebel entsteht und abgestrahlt wird. Bei gleicher, vor allem von der Frequenz (1 bis 6 MHz) abhängender häufigster Tröpfchengröße (3,5 bis 0,5 µm; Schalleistung zwischen 20 und 1000 VA von geringem Einfluß) ist die erzielbare Nebeldichte größenordnungsmäßig höher als mit Düsen. Bei der verwendeten Apparatur (Energie, Einwirkungsdauer) wurde keine zersetzende Einwirkung des Ultraschalls auf Therapeutica beobachtet (Bisa, 1954).

Frau S. Pfaff-Großmann-Mainz trug über die **Unterflüssigkeits- (oder auch Flüssigkeitsoberflächen-)Ringspaltdüse** vor, insbesondere über Versuche zur **Abhängigkeit des Partikelspektrums von den Düsenabmessungen, Oberflächentension und Viskosität.** Bei der optimalen Spaltbreite ca. 100 µm Ausbeuten 1 bis 3 cm³/min in Konzentrationen bis zu 0,035 Vol% der Partikel mit Durchmessern zwischen 0,2 und 1 µm; ca. 2 atü Preßgasüberdruck. Das Gerät ist in Unterflüssigkeitsbetrieb zugleich Sichter. Die beim Zerfall des aus dem Ringspalt austretenden Gasfächers entstehenden gröberen Tröpfchen werden aus den rotierenden Blasen, in die sie eingeschlossen sind, ausgeschleudert, die feineren treten mit dem Gas aus. Die austretende häufigste Partikelgröße stieg mit Erhöhung der Viskosität der Flüssigkeit ($> 10 : 1$) kaum stärker an als mit Erhöhung der Oberflächentension ($< 2 : 1$), die Breite des Größenspektrums nimmt jedoch mit der Viskosität zu. In der **Diskussion** wies J. L. v. Eichborn darauf hin, daß nach Monk (1952) der Viskositätsenergieverbrauch von weit höherem Einfluß auf das Zerstäubungsergebnis sein sollte als der Aufwand an Zerreißarbeit (2 × Oberflächentension × neues Oberflächenareal). (Die Sichterwirkung der Unterflüssigkeitsdüse dürfte den scheinbaren geringen Einfluß der Viskosität erklären; nach persönlicher Mitteilung an den Ref. geht die Mengenausbeute mit höherer Viskosität stark zurück.) — Weiter wurde neuerdings in der Diskussion erkannt, daß die dynamische, statt der statischen Oberflächentension für die Zerstäubung maßgebend ist, daher infolge langsamer Diffusion oft längere Einstellzeit erfordernde oberflächenaktive Zusätze zur Flüssigkeit u. U. gar keinen besonderen Effekt aufzuweisen brauchten (vgl. die widersprechenden früheren Beobachtungen, Schwebstofftagung 1953).

*2. Physikalisches Verhalten von Aerosolen*

G. Pfefferkorn-Münster brachte Bilder von **Elektronenmikroskopischen Beobachtungen zur Aggregation in Aerosolen,** nach der Technik des Auffangens der Partikel auf frei in die Öffnungen von Cu-Lochblechen oder -netzen hineingewachsenen Oxydnadeln (Pfefferkorn, 1953). Nebeltröpfchen von Tabak und Paraffin blieben, die Nadeln

umhüllend und praktisch unverdampft, erhalten. Loseste und noch so exzentrische Berührung fester Partikel führt zu deren Haften. Die Tragfähigkeit der zur Größe der Partikel oft sehr feinen Nadeln verblüfft. Entstehung von Sekundärpartikeln, Ketten usw. kann direkt verfolgt werden. (Pfefferkorn, 1954).

J. L. v. Eichborn-Göttingen führte zum **Sedimentationsverhalten von Rauchen und Nebeln** Tabaknebel im geschlossenen und offenen U-Rohr vor, zur Demonstration des Unterschiedes der Sedimentation a) als „Partikelschwarm" in einem abgeschlossenen Gefäß „ohne oder mit Bodeneinfluß" (langsamste, „Schwarmfallgeschwindigkeit" bzw. „Sedimentation in sich), b) als Einzelpartikel („normale" Einzelpartikelfallgeschwindigkeit), c) als „Wolke", die von Luft umströmt werden kann (rascheste, „Wolkenfallgeschwindigkeit"). Beziehungen zwischen meßbaren Außenluft- und Partikelgeschwindigkeiten lassen aus ihnen für gegebene Suspension, unter gegebenen Bedingungen bei der U-Rohr-Strömung „mit Luftverdrängung" den von den Partikeln mitgenommenen Gasanteil berechnen. Der kompliziertere Fall der „Sedimentation in sich", die Frage einer Theorie der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Suspension wurde diskutiert (vgl. zu „Sedimentationsströmungen" J. L. v. Eichborn, demnächst in Kolloid-Z.). Zur Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit mit der Beleuchtung (Schwebstofftagung 1953, J. L. v. Eichborn 1954) wurde die gelungene Reproduktion mit künstlicher Lichtquelle bei Abtrennung des gegenwirkenden Effektes der Erwärmung und Wärmekonvektion durch Wärmestrahlungsanteil der Lampe bekanntgegeben.

K. Bisa-Grafschaft berichtete ferner über erstmalige Versuche zur **Auftrennung von Aerosolen** (nach gegensinnigen Partikelladungen), **Stabilisierung mittels Elektreten und elektrostatisch aufgeladenen Kunststoffiltern.** Hierfür dienten zu Elektreten mit Flächenladungsdichten um $2.10^2$ Elementarladungen/$\mu m^2$ verarbeitbare, hochisolierende Werkstoffe. Es finden sich Änderungen der Überschußladungsdichte nach Durchgang durch diese Filter, die ihrerseits in Luft- und Aerosolströmen aufgeladen werden. Ob dabei nicht auch zusätzliche Aufladungen des Aerosols entstehen und wie rasch die Elektretenoberfläche entladen wird, wurde in der **Diskussion** als Frage offengelassen.

### *3. Chemisches Verhalten, einschließlich Aggregatzustandsänderungen der Partikel von Aerosolen*

H. W. Georgii-Frankfurt/M. berichtete über **Experimentelle Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner Tröpfchen** von Glykolnebel (um 5 µm, auf schlechtbenetzten Unterlagen, um 30 µm Durchmesser an Spinnfäden (H. Dessens) gehalten). Diese Messungen wurden bestätigt durch die Partikelkonzentrationsabnahme (von ca. $10^{12}/m^3$ aus), die mit der von gleich-konzentrierten und -feinteiligen MgO-Rauchen und Ölnebeln verglichen wurde. Sie war bei Glykol viel rascher, was zu erwarten, wenn hier Verdampfung zu Koagulation und Aussedimentation hinzutrat. — Von der für die Meteorologie wichtigen Frage nach dem Wechselspiel der Verdampfung und Kondensation zwischen Partikel und Gasphase von Nebeln ging auch die von Dr. F. Volz-Mainz aufgeworfene Frage nach **Druckeffekten bei Aerosolen,** mit Einflüssen von Partialdruckänderungen des Tröpfchen-Dampfes im Nebel auf dessen Partikelgröße oder -zahl aus. Tabak- und Salmiaknebel wurde in orientierenden Versuchen zugleich mit dem Trägergas verdünnt, andererseits bei zunehmendem oder gleichbleibendem Gesamtgasdruck mit reiner Luft vermischt, die Änderung des Partikelgrößenspektrums optisch verfolgt. (Volz, Schwebstofftagung 1953; 1954). Bei den Effekten spielten adiabatische Zustandsänderungen praktisch keine Rolle. Bei Verminderung des Druckes, aber unerwartet auch bei Zumischung von Frischluft zur Wiederherstellung des Gasdruckes (ohne Partialdampfdruckänderung oder Konzentrationsänderung). Abnahme der Partikelzahl (Verdampfung der kleinsten Tröpfchen). Ähnlich, Schlarb, 1940, bei Kernen von ca. 0.06 µm und Klein-Ionen von ca. 0,002 µm Durchmesser).

H. Cauer-Bochum gab **Chemisch-physikalische Beobachtungen beim Auftreten des Lenard-Effektes** bekannt. Je nach Konzentration und Art des Ionengehaltes (aus NaCl, HCl, $Na_2SO_4$), ferner unter Beachtung der Mitwirkung von $CO_2$ aus der Luft (!) ist die Aufladung zwischen Hauptflüssigkeit bzw. großen Tropfen und feinem Wasserstaub der Stärke und dem Vorzeichen nach verschieden. Aufprall von Wasserstrahlen auf Prallplatten gibt gegen die aufgefangenen Tropfen elektrisch geladene Zerstäubungswolken; die kleinen Nachtropfen hinter abfallenden Tropfen sind gegen diese aufgeladen. Bei gegensinniger Ladung von Sprühschleier und Düse ist deren stoffliche Beschaffenheit von Einfluß (vgl. Vortrag Bisa unter 2). Von Interesse wurde im Bergbau Anreicherung von Cl-Ionen in den feineren Tröpchen und vermutliche Bildung von $Cl_2$-Spuren bei der Zerstäubung von NaCl-Lösungen unter Tage für die Hydrophilierung von Kohlepartikeln (Cauer, 1954). Mit Hilfe des Feldstärkemessers nach Haase (s. u.) lassen sich heute Raumladungen von Aerosolen leicht nachweisen (auch an Tabaknebel demonstriert, der aus Zigaretten und Zigarren verschiedensinnige Überschußladung besitzt).

### *4. Meßmethoden für Aerosole*

**Zur Deposition von Aerosolen** hatte H. Klumb (im Einführungsvortr.) zwischen a) Gravitation in Erd- oder Zentrifugalfeld, b) Elektrischer Abscheidung, c) Thermalpräcipitation (Thermodiffusion) zur möglichst ungestörten Erhaltung der Partikel der Gruppe a) den Vorrang zugesprochen, vorausgesetzt keine zu hohe Relativgeschwindigkeit im Medium, infolge Zentrifugalbeschleunigung. Von diesem Standpunkt befriedigt z. B. das Konimeter mit Ausschleuderung in einer Umlenkung des Aerosolstromes um 180° nicht. Auch Auffangen mit Membranfiltern bei üblichen Strömungsgeschwindigkeiten hoch über der Fallgeschwindigkeit zerstört die normale „Reiseatmosphäre" der Partikel, nach Mitt. von A. Goetz (s. u.) in **Diskussion** zum Vortr. J. L. v. Eichborn (s. o.) über die von Partikeln „mitgenommenen Gashüllen", aus Erfahrung mit Bakterien. Denen bedeutet die, auch von Kinzer u. Gunn (1951) aus Verdampfung fallender Tröpfchen erschlossene „Gashülle" der Stokesschen Umströmung eine Lebensatmosphäre, die in molekularer Zusammensetzung, auch durch lockere Aerogel-Struktur nach Art der Cauer-Jungeschen „Initialkerne" (Cauer, 1954) oder Kunz-Stetter-Wagnerschen $CO_2$-reichen „Kernphase" (Schwebstofftagung 1953) von der übrigen Luft verschieden vermutet wird.

Über den Mainzer **Zentrifugalwendelabscheider** bis 20000 g Radialbeschleunigung, bei 0,2 m/sec) trug K. Schwendemann-Mainz vor. Die Suspension durchströmt einen spiralförmigen Kanal, aus dem die Partikel der Masse nach nacheinander abgeschleudert werden. Ausbildung der Wand als abwickelbares Band ergab das „Aerosol-(Partikelmassen-)Spektrometer". Anlegen elektrischer Spannung zwischen Achse und Wand läßt die Abscheidung vervielfachen. Zur Kontrolle diente ein **Ultramikroskop mit doppelwandiger Thermostatenkammer** zur Vermeidung von Konvektionsströmungen. Eine Aerosolzentrifuge läßt, in kleinen, aerodynamisch nicht störenden Entnahmepatronen, Deposition von 6 h (Schwerkraft) auf 10 bis 5 min abkürzen.

H. Klumb-Mainz berichtete ferner über Empfindlichkeitssteigerung von **Zählrohren** (mittels äußeren lichtelektrischen Effektes) und Fortentwicklung der **Kältebad-Nebelkammer** für Nachweis gasionenerzeugender Strahlung, zum raschen **Aufspüren radioaktiver Aerosole.** Alkoholdampf fällt in dem steilen Temperaturgefälle eines von unten gekühlten Gefäßes. In der Zone, wo der Dampf übersättigt und noch nicht verflüssigt ist, entstehen Nebelspuren wie in der Wilsonschen Expansions-Nebelkammer. Leistungsfähige Kältemaschinen lassen den Zählraum vergrößern, so daß dieses Gerät prinzipiell empfindlicher als Zählrohre wird.

In **Bemerkungen zur Filtration von Aerosolen** für Meßzwecke berichtete A. Goetz-Pasadena, Calif.) über die, auch in Deutschland (K. H. Bauer u. H. Beutelspacher 1954; H. J. Einbrodt u. K. H. Maier, 1954; J. G. Helmcke 1954) parallel erfolgte, Fortentwicklung der Membranfilter nach Zsigmondy. Oberhalb bestimmter Besetzungsdichten mit dem Aerosolfiltrat ist Koagulation auf dem Filter beobachtet worden. — Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung dient das „Konzentrometer". Sein Prinzip beruht auf einer Stromsichtung innerhalb eines Gefäßes mit Einströmung von oben und Austritt durch seitliches Filter, auf dem die Partikel nach ihren Massen verteilt werden. Zur photometrischen Auswertung kann man dies noch durch besondere Formgebung (Querschnittveränderung) des Gefäßes beeinflussen (Goetz, 1953).

G. Zebel-Bochum hat **Vergleichende Messungen an feinteiligen Aerosolen zwischen Thermalpräcipitator und Spaltultramikroskop** begonnen. Das Ultramikroskop gilt unter Vorsichtsmaßnahmen (s. o. Schwendemann) als Absolutverfahren, läßt auch Partikelfallgeschwindigkeiten messen. Der Niederschlag im Thermalpräcipitator (0,14 µm häufigste Partikelgröße, schwarze Tusche) war einwandfrei auf Lichtmikroskopdeckgläschen, nicht auf Elektronenmikroskopblende. Er konnte elektronenmikroskopisch mit Verwendung von Formvar-Abdrücken ausgezählt werden (Cartwright u. Skidmore, 1953; Zebel, 1955).

H. Steiger-Bochum diskutierte die **Darstellungsverfahren von Partikelgrößenspektren,** wie „Häufigkeitskurve", „Summenkurve", Eintragen auf Koordinatenpapier für Gaußsche Verteilung um die häufigste Größe oder für die Rosin-Rammlersche Verteilungsfunktion, welche sich bei Feststoffzerkleinerung als „Normalverteilung" eingebürgert hat (Geraden im „Rosin-Rammler-Netz"). Bei Flüssigkeitszerteilung ergibt sich schon im Gaußschen Netz meist eine Gerade, deren Lage durch zwei Kenngrößen angegeben werden kann (vgl. neuerdings Batel, 1954; ferner E. Feifel, 1954; H. zur Straßen, 1954 und Diskussion 5. d. 1954, 1955). Bei Aerosolen auftretende geknickte Geraden deuten auf zwei Partikelkollektive, verschiedenartiger Entstehung (? — z. B. einfache Zersprühung neben Kondensation bei Pflanzenschutz-Grobnebeln, vgl. Dissert. Ostarhild, Landmaschin. Inst., Göttingen, 1954, der Ref.). (Steiger, 1955.)

R. Teucher-Frankfurt/M. sprach über die **Charakteristische Strahlung zur Untersuchung von Dispersoiden.** So nennt er die Funktion der relativen Streulichtintensität $(I_s/I_p)$ von Polarisation, nach Abtrennung der Einflüsse von Partikelzahlkonzentration, bestrahltem Volumen und Abstand auf $(I_s/I_p)$ am Meßort. Während $(I_s/I_p)$ selbst eine wenig eindeutige Funktion der Partikelgröße ist, eignen sich die durch Quotientenmeßwerke direkt erfaßbaren Quotienten $(I_{s1}/I_{s2})$ für ausgewählte Paare von Wellenlängen, Streuwinkeln usw. zur Messung bzw. Kontrolle der Partikelgröße unidisperser Aerosole. (Für Paare von Streuwinkeln vgl. O. Fuchs, 1952; R. Teucher, 1953). Bei Eichungen mit Vergleichsaerosolen oder Fraktionierungen auch Anwendung auf multidisperse Aerosole, wobei Hauptvorteil rasche und kaum zerstörende Erfaßbarkeit von Augenblickszuständen.

G. Schmidt-Frankfurt/M. berichtete über den Stand der Mainzer Streulichtphotozelle, die bisher zum Nachweis und Kontrolle von Aerosolen des Größenordnungsbereiches von 0,6 bis 6 µm Durchmesser (in Mindestkonzentrationen 0,1 mg/m³) bei Empfindlichkeiten bis 20 µA/Lumen (auf 100 cm² großer, zylindrisch das Strömungsrohr umgebender $Cs_2O$-Kathode) geeignet ist.

*5. Zu Anwendungen von Aerosolen*

Aus dem medizinischen Gebiet teilte K. H. Schultz-Köln **Neue Beobachtungen bei der Behandlung von Asthmatikern und Bronchitikern mit Elektro-Aerosolen** mit, die erneut auf typenmäßig unterschiedliche Wirkung negativer oder positiver Ladungen hinweisen; ferner sprach K. Bisa s. o. (vgl. Schwebstofftagung 1953) über Belastung des Organismus durch Elektro-Aerosole und erhöhte Luftionisationszustände[5]).

H. Haase-Hamburg behandelte die Frage der **Elektro-Aerosole als Klimafaktor in der Industrie,** das Auftreten elektrischer Feldstärken und Feldstärkeschwankungen im Zusammenhang mit Aerosol-Raumladungen bei Entstehung und Bewegung industrieller fester und flüssiger Stäube. (Zu Zündursachen für Gas-, Dampf-, Staubexplosionen vgl. z. B. Freytag, Geck; zum Komplex der elektrischen Feldschwankungsempfindlichkeit von Organismen Vorträge Schultz, Bisa, s. o.). Das (s. o. Gauer) zunächst für Oberflächenladungen entwickelte Feldstärkemeßgerät (Spannungsabfallmes-

[5]) Zur fraglichen Wirkung auf Biokolloide verwies J. L. v. Eichborn auf die „Schrotstromhypothese", sowie auf die Gegenüberstellung des Blutegelversuches von A. Gockel und des Froschherzversuches von A. Schmidt über Reiz- bzw. belebende Wirkung von natürlichen oder künstlichen Entladungen (J. L. v. Eichborn 1949, 1951). Wegen der lebhaft diskutierten medizinisch-therapeutischen Fragen vgl. Fußnote 2.

sung an Eingangswiderstand eines Verstärkers) läßt auch in bisheriger Ausführung bereits Schlüsse auf Raumladungsdichten zu.

K. Schulte-Essen gab eine umfassende Übersicht über die Wünsche und **Probleme des Steinkohlenbergbaues bei der Staub- und Silikosebekämpfung,** und nach einführenden Worten von L. Dautrebande-Brüssel trug. W. Walkenhorst-Bochum über den Stand der Aerosolanwendung zum Zwecke der Staubkoagulation unter Tage vor. Frühere auf elektronenoptische Aufnahmen gestützte Ergebnisse (vgl. Schwebstofftagung 1953, Staubtagung 1953) der Vergröberung des Untertagestaubes durch Anlagerung feinster Kochsalzaerosolpartikel (Größenordnung des Hilfsaerosols ca. 0,02 μm) scheinen bestätigt durch starke Verminderung des besonders lungenschädlichen Feinstaubanteils unter 2 bis 3 μm in der mit Scrubber-Gerät nach Dautrebande, sowie mit Thermalpräzipitator ermittelten Korngrößenverteilung[6]). (L. Dautrebande, H. Beckmann, W. Walkenhorst, 1954; W. Walkenhorst, 1953).

[6]) In der Diskussion stand die physiologische Frage, ob die Verschiebung der häufigsten Partikelgröße zu Durchmessern 3 bis 5 μm ausreicht, im Vordergrund. Der Mechanismus und die Massenbilanz dieser Staubvergröberung ist jedoch nach Ansicht des Ref. noch zu wenig erörtert, um ihre Anwendbarkeit grundsätzlich beurteilen zu lassen — vgl. einige Bemerkungen zu dem allgemeinen Problem kolloidkundlicher Grundlagenforschung, J. L. v. Eichborn, 1955.

# Herbsttagung 1954, Essen und Frühjahrstagung 1955, Augsburg, des Fachausschusses für Staubtechnik im Verein Deutscher Ingenieure (VDI)

*Von Johann-Ludwig v. Eichborn (Karlsruhe und Göttingen)*

(Eingegangen am 8. April 1955)

Es soll aus den Staubtagungen des Vereins deutscher Ingenieure das kolloidwissenschaftlich Anregende herausgehoben werden, daher wird keine vollständige Berichterstattung angestrebt[1]).

Aus der vorjährigen Herbsttagung sind hier nachzuholen 3 Vorträge, während die restlichen Vorträge des Tages vor allem technischen Durchführungen des Prinzips elektrischer Gasreinigung gewidmet waren[2]).

J. A. Schedling-Wien erläuterte die physikalisch-chemischen Grundlagen der **Differentialthermoanalyse** (DTA) von stofflich heterogenen Stäuben, die eine Ergänzung chemischer Analysenmethoden für Nachweis- und Kontroll-Zwecke im Betriebe gibt. Die bereits im Handel befindlichen, z. T. vollautomatischen Apparaturen bedürfen zu ihrer zuverlässigen Anwendung noch grundlegender Untersuchungen: Z. B. über den Wert der Gipfelhöhe oder der Flächengröße der $\Delta T$ vs. Zeit-Kurven zwischen den Temperaturänderungen einer Vergleichsprobe und der untersuchten Probe mit der Erwärmung zur Ermittlung des Gehaltes an einem bestimmten Stoff, der in dem betreffenden Temperaturbereich infolge einer Phasenumwandlung (Umkristallisation, Schmelzen) eine Wärmetönung ergibt. Das Prinzip der DTA mit Ermittlung von Knicken oder Haltepunkten in der Temperatursteigerung ähnelt dem Verfahren der „Thermoanalyse" zur Aufstellung von „Phasendiagrammen" fester Stoffe und ihrer Schmelzen. Die Auswahl geeigneter Vergleichs-Stäube mit bekannten Wärmetönungen erfordert noch systematische Arbeit.

R. H. S. Robertson-Glasgow erläuterte in seiner **Biogeochemie der Kieselgur** zunächst den Unterschied des „Diatomeen- oder Gur-Gels" aus Oxyden von Al, Fe, Mg, Ca und des als Gerüst von den Diatomeen ausgeschiedenen Gehäuses aus $SiO_2$, des „Kiesel-Gels". Dies Gehäuse spiegelt bei einigen Arten durch eckige Löcher vermutlich einen teilweise kristallinen Feinbau der Oberfläche der lebenden Zelle wieder. Infolge ihres Dichteunterschiedes werden beide Gele nach Absterben des Einzellers im Schwebezustand im Wasser gewöhnlich getrennt. Das Mg/Ca-Verhältnis spiegelt die Zusammensetzung des Ozeanwassers und der wiederum diese bestimmenden Urgesteine wieder. Die Kationen des Gels sind leicht austauschbar, die Oxyde von Mg und Ca leicht auswaschbar. Es ist ein verwickelter biochemischer Vorgang, der in der ungefähr gleichstarken Lieferung von Kiesel- und Gur-Gel seitens der lebenden Zelle seinen Ausdruck findet, dessen Rekonstruktion für das Problem der Lösung und Ausscheidung von Kieselsäure in höheren Organismen nützlich erscheint. (Meldau, Robertson, Twedily, 1954).

D. Laufhütte-Harsewinkel i. W., Vortrag über **Steuerung von Korngröße und -gestalt der Mineralteilchen durch Fällungsbedingungen** knüpfte an eine alte kolloidkundliche Forschung (P. P. v. Weimarn) an, wie die Diskussion ergab, in der daran erinnert wurde, daß sie durch langjährigen Aufenthalt v. Weimarns in Japan offenbar die neuen wertvollen Untersuchungen aus dem Suito-Labor der Universität Kyoto über $BaSO_4$ zu diesem Thema mit angeregt hat. Heute ist die industrielle Staubtechnik im Begriff, sich diese Möglichkeit zunutze zu machen, nachdem in vielen Fällen sowohl Größe wie Gestalt der Partikel sich für technischen Gebrauch als äußerst mitentscheidend er-

[1]) Zur Ergänzung sei auf die jeweiligen Berichte in der Z. VDI sowie die als Berichthefte des Fachausschusses Staubtechnik (FAST) gesammelten Sonderdrucke nach Veröffentlichungen der Vorträge verwiesen. Anschrift des FAST: VdI-Haus, Düsseldorf, Prinz-Georgstr. 77.

[2]) Bericht in Z. VDI im Erscheinen, s. dort auch zu kolloidkundlichen und klimatologischen Problemstellungen des Bergbaus zum Verhalten des Staubes unter Tage, nach Leitgedanken von Dr. W. Matthias, Homberg Ndrrh. — Über das Karlsruher Kolloquium „Verhalten von Stäuben in Strömungen", über welches Prof. Dr. W. Barth, Karlsruhe, zusammenfassend vorgetragen hatte, soll in der Kolloid-Z. ein gesonderter Bericht erscheinen.

iesen hatten. (Z. B. Faser- und Bänder-Struk-ren; Hemmung des Keimwachstums aus der utterlauge durch Zusätze kann in allen Richtun-n oder in bestimmten Richtungen erreicht wer-n). U. a. wurde das Molybdändisulfid als Schmier-ittel erwähnt, das unterhalb bestimmter Korn-öße die gute Schmiereigenschaft verliert. In der iskussion (Pistor-Leverkusen) wurde die außer-dentliche Variationsbreite von z. B. 0,2 bis 100 µm i Silicondarstellungen als Beispiel genannt, wo an planmäßig eine Einengung auf z. B. 0,2 bis 5 µm Partikelgröße erzielen kann. Die Begriffsbil-ung, wo von Unterschieden zwischen „Geo- und nänotypus" von Stäuben die Rede ist, bedarf noch ner kritischen Überprüfung, um nicht mit kristal-graphischen Festlegungen in Konflikt zu kommen.

Das Hauptthema in Augsburg: **Technische Mes-ngen an Staubsystemen,** durch Worte des Ob-anns R. Meldau eingeleitet, kann hier nur streift werden[3]). P. Noss-Essen und Muhlrad-aris berichteten über deutsche und französische emeinschaftsarbeiten zur Meßgeräteentwicklung r die **Staubgehaltsbestimmung in strömenden nsen** nach strömungsmechanischen Erkenntnissen. e soll Verzerrungen im Partikelgrößenspektrum i der Probeaufnahme vermeiden und kann ent-eder in längerer Messung mit Großgeräten oder r kleine Proben in kurzer, wiederholbarer Mes-ng mit Kleingeräten erfolgen (Vgl. K. Guth-ann und H. Blohm, Staubtagung Kissingen, 54). Während früher (l. c.) Guthmann hin-htlich geringerer Gewichtskonzentrationen, ohne ngehen auf die Feinheit des Staubes, eine Grenze nannt hatte, unterhalb welcher Massenverteilungs-derungen bei der Probenahme weniger zu be-rchten wären, betonten nunmehr v. Hoffmann-berhausen und W. Muhlrad ihre Erfahrungen i „Feinstaub", welcher dies Problem der trägheits-stimmten staubströmungsmechanischen Probever-rrung nicht aufwiese. (Voraussetzung geringer er fehlender Verzerrung dürfte „Zähigkeitskohä-on" des betreffenden „Grob-Aerosols" im Sinn ner von Ref. getroffenen Einteilung sein (J. L. v. chborn, 1955, III). In der Diskussion kamen künftige Normungsprobleme, in einem Vor-ag von Dipl.-Ing. R. Nagel-Offenbach a. Main e Frage zweckmäßiger **Toleranzen bei Bestim-ung des Entstaubungsgrades** zur Sprache.

H. van der Kolk-Heemstede berichtete über Er-hrungsaustausch und eigene **Betriebserfahrungen t dem Baheo-Zentrifugal-Windsichter** für Meß-ecke, dessen Körnungsanalyse die beste Übereinstimmung mit dem Mittelwert der Vergleichsanalysen Flugasche Fortuna I (B. Braukmann, 1954); aubtagung Kissingen 1954) aus 13 Laboratorien bracht hatte. Auch Modellversuche mit Glaskugel-n wurden durchgeführt; trotz der hohen Flug-schwindigkeiten im Sichter kein Partikelverschleiß beobachten. Kakao, sehr feiner Zucker, hygro-pische Stäube, Gl-haltiges Waschmittel, Beispiele bestehende Anwendungsgrenzen.

Der von Dr. W. Jutzi-Zürich erläuterte **Mikro-nlämmapparat Bühler-Gessner** läßt die nach stimmten Zeitabständen aussedimentierten Anteile ringförmig hintereinander angeordneten Waag-gefäßen auffangen, welche nacheinander unter die Mündung des Sedimentationsrohres geschoben wer-den. Auswertung der aussedimentierten (Trocken-) Gewichte zur Körnungsanalyse in bekannter Methode (Gessner: Kolloidchem. Taschenb.). Zur Auf-schlämmung werden nur ca. 10 bis 50 mg Staub be-nötigt (für Gesamtsedimentationsdauer von 12 bis 48 h), statt sonst üblicher Einwaagen von mehr als 1 g.

O. Telle-Leverkusen sprach über gerätemäßige Entwicklung seiner **Lichtelektrischen Sedimenta-tionsanalyse** (O. Telle, 1952). In der Diskussion wies Dr. F. W. Locher-Düsseldorf auf die prin-zipiellen Fehler hin, die entstehen, wenn man sich nach Musgrave und Harner, auf welche der Vortr. sich stützte, anstatt mit der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = -\ln (I/I_0)/h$, (h Schichtdicke, $I$ und $I_0$ durchgehende und einfallende Lichtintensität), von der Partikelgröße zu arbeiten, mit bloßer Ermittlung der relativen Licht-schwächung[4]) $dI/I_0$ begnügt; denn diese ist nur in sehr dünnen Schichten praktisch gleich $dI/I_0 = d\ln I_0 = \ln [I_0/(I_0 - dI)] = -\ln (I/I_0)/h$. Nur bei verhält-nismäßig schmalen Korngrößenspektren oder Ver-zicht auf den Feinanteil erhält man die vom Vortr. mitgeteilte gute Übereinstimmung seines Analyseverfahrens mit gravimetrischen Sedimentationsanalysen z. B. nach Andreasen. Mit Rücksicht auf die an-gestrebte Standardisierung der Korngrößenanalysen (s. Braukmann, 1954; Staubtagung Kissingen 1954) ist die angekündigte Veröffentlichung von Locher bald zu erhoffen.

H. E. Rose-London war zu einem (von H. Schnitzler-Essen vorgetragenen) Beitrag über Fragen der **Kennzeichnung von Partikelgrößen durch optische Verfahren** gewonnen. Am Londoner staub-physikalischen Institut sind vor allem für rasche Bestimmung mittlerer Partikelgrößen und spezif. Oberflächen exakte Grundlagen einfacher Verfahren in Bearbeitung, für Betriebskontrollzwecke u. ä. Kenntnis des Reflexionsvermögens als Funktion der Korngröße eines Pulvers sollte dessen Dispergie-rung ersparen und sogar für tablettierte Pulver anwendbar sein. Reflexion der Aufstäubung sollte sich auch zur Ermittlung der spezif. Oberfläche eignen, unter Zuhilfenahme eines Extinktions-koeffizienten zur Kompensation des Unterschie-des optisch wirksamer und geometrischer Ober-fläche, der eindeutig mit dem Extinktionskoeffizien-ten räumlicher Suspension zusammenhängt; dem gleichen Ziel dient ein Färbekrafttest. In Entwick-lung ist als einfaches grobes Verfahren für mittlere Korngrößen die Bestimmung der Rütteldichte.

W. Jutzi-Zürich berichtete zusammenfassend über **elektrische Aufladung von Aerosolen**[5]), ins-besondere über den Zusammenhang zwischen Bil-dungsweise und spontaner (nicht beabsichtigter) Aufladung. Sie ist bei Dispersionsaerosolen meist mit dem Mechanismus der Zerteilung primär ge-

[3]) Es ist ein Sonderheft über die Tagung geplant. en Bericht aus mehr technischer Sicht bringt Berdem die Z. VDI.

[4]) Nach physikalischem Sprachgebrauch handelt es sich nicht um „Absorption" des Lichtes, sondern „Extinktion", die großenteils auf Zerstreuung, nicht auf physikalischer Absorption beruht, vgl. z. B. auch Stetter (1952), H. E. Rose (1952).

[5]) Vgl. zum Stand unserer Kenntnisse zu diesem und dem folgenden Vortr. (A. Winkel) auch Schwebstofftagung 1954, Mainz, sowie W. Jutzi (1954).

geben; dagegen bei Kondensationsaerosolen erst sekundär durch Anlagerung von molekularen oder Kleinionen des Suspensionsmediums, je nach deren Vorhandensein. Chemische Reaktionsaerosole, insbesondere solche aus stark exothermen Reaktionen verdanken ihre Ladung u. U. dem gleichzeitigen Entstehen zahlreicher Kleinionen. Hierfür gab der Vortr. ein eindrucksvolles Beispiel eines bipolar geladenen Rauches, der zeitlich eine (ca. 2 h währende) ungewöhnliche Konstanz bipolarer Ladung aufwies[6]).

A. Winkel-Bonn gab eine Übersicht über die **Niederschlagung von Stäuben auf Grund ihrer elektrischen Eigenschaften.** Nach kurzer Erörterung des Falles künstlicher Beladung im elektrischen Feld (bei Aufladung durch Molekülionen aus Sprühentladung Partikelladungsdichte konstant und $\sim$ Feldstärke an der Sprühelektrode, einwirkende Kraft auf Partikel also $\sim$ (Feldstärke)$^2$; ferner Partikelladung $\sim$ (Partikeldurchmesser)$^2$ = $(2r)^2$ und, da Partikelbeweglichkeit $\sim 1/2r$, Wanderungsgeschwindigkeit im Feld der Stärke $E$ $\sim$ Kraft. Beweglichkeit $\sim E^2 \cdot 2r$; Rolle des „elektrischen Windes", d. h. Entstehens einer Staub-Gas-Strömung in Richtung des Feldes) ging er ausführlicher auf die Koagulationserscheinungen in elektrischen Feldern auf Grund der dielektrischen Polarisation und influenzierter Dipolladungen der Partikel ein, welche mit deren stofflicher Beschaffenheit und Aggregatzustand stark wechseln. Aggregation feinster Partikel und vor allem ihre Anlagerung an gröbere können so erreicht werden. Hiermit vergleichbar sind die Erscheinungen an Filtern aus hochisolierenden Kunststoffen. Es ist bei diesen mit einem Gleichgewicht zwischen Auf- und Entladung der Filteroberfläche wie der Partikel bei dem Vorbeistreichen und schließlichem Abfangen der Staubpartikel zu rechnen. Beispiel für die Bedeutung hoher Oberflächenisolation ist der Rückgang in manchen Filterstoffen auf ca. $^1/_{10}$ der Retention bei Aufbringen einer hygroskopischen Glycerinschicht. Der Fall von Elektreten als Filterwerkstoff (K. Bisa, Schwebstofftagung 1954) ist hiervon vermutlich nur quantitativ dadurch verschieden, daß dem Filter bereits eine Vorladung gegeben ist; die Eigenschaft der hohen Oberflächenisolation ist auch bei Elektreten ausschlaggebend für ihre Wirksamkeit.

H. Ensslen-Nürnberg sprach vom vorwiegend technischen Interesse über **Staub-Absaug- und Bunkerungs-Probleme in maschinellen Fertigungsbetrieben.** — Die **Aufbereitung, Mahlung und Sichtung von Kieselgur** als technische Behandlung eines Nutzstaubes von kolloidkundlich besonderem Interesse schilderte W. Beushausen-Augsburg. Die poröse, formenreiche Gerüststruktur der Kieselsäurepanzer abgestorbener Diatomeen-Algen, deren Ablagerungen teilweise abbauwürdige Mächtigkeiten von 15 m Dicke aufweisen (vgl. B. Rasche-Jahn, 1954, Staubtagung Kissingen 1954; R. Meldau, R. H. S. Robertson, A. E. Twedily, 1954, Staubtagung Essen 1954, s. o.), bietet Anwendungsmöglichkeiten in Schall- und Wärmeisolierung, Flüssigkeitsauffassung, Filterungswerkstoff u. ä., namentlich nachdem die heute mögliche saubere Abtrennung von Quarzsand und feine Auftrennung in Größenfraktionen mittels Spiralwindsichter bestimmte Kornzusammensetzungen herzustellen erlaubt. Besonders hochwertiges Produkt ist die von niedrig schmelzenden oder brennbaren Bestandteilen befreite, chemisch widerstandfähige und bis 1200 . . . 1700° C temperaturbeständige geglühte Kieselgur. Die in der Regel bis zur Größe der einzelnen Diatomeen erfolgende Mahlung muß entgegen aller Erfahrung mit anderen Stoffen mit möglichst wenig Zusatzluft durchgeführt werden, wenn hohe Durchgangsleistungen erzielt werden sollen. Die Kieselgur neigt sonst, sich bis zum 4-fachen ihres Volumens aufzublähen. Ohnehin beträgt die normale Packungsdichte nur 0,4 g/cm$^3$ bei $10^8$ bis $10^9$ Partikeln/cm$^3$. Ihre relative scheinbare Wichte ist also 0,4, was nicht nur für die Windsichtung (Zentrifugal-statt Schwerkraft), sondern auch für die staubtechnische Förderung und Lagerung (Neigung zu negativen Böschungswinkeln!) besondere Aufgaben stellt. Die Haufwerke der Kieselgurpartikel können als Muster von „Aerogelbildungen" gelten.

R. Meldau-Harsewinkel i. W. trug über den in Vorbereitung befindlichen **Staubatlas** (Aufbau und Inhalt) vor. Er bringt morphologische und mineralogisch-physikalisch-chemische Monographien staubförmiger Arbeitsgüter, mit Eingehen auf Entstehen und Verwendung.

Der Schlußvortrag von Mellinghoff-Essen über die **Grünpolitik im Ruhrgebiet mit besonderer Berücksichtigung der Rauchbekämpfung** und die anschließende Diskussion wiesen neben kulturellen und wirtschaftlich-organisatorischen Fragen im technisch-biologischen Teil als kolloid- und aerosolkundliches Problem vor allem auf die besonders schädliche Wirkung des Feinststaubes sowohl als Sonnenstrahlung behindernder Dunst wie als die Pflanzenoberflächenporen verstopfender, im Wasser leicht schlämmbarer Feinstniederschlag, der womöglich noch Abgassäureanhydride (wie $SO_2$, s. dazu K. Pittner, 1952) mit sich führt, womit auch Dauerbodenschäden, insbesondere in der künstlich nicht zu bearbeitenden Waldböden, verbunden sind. Bei der angestrebten Filterungswirkung durch Baum- und Strauchzonen (aus rauchharten Holzarten) interessiert die Strömungsmechanik von Wolken in Pflanzenbeständen (auch blattlosen, im Winter!) ähnlich wie in der Pflanzenschutznebeltechnik. Obwohl nach dem Gesagten die Gesamtgewichte der Flugascheniederschläge nicht ausschlaggebend sind, zeigen die Vergleichszahlen von 0,45 und 5,25 kg Asche, sowie 172 und 41 g $SO_2$ je 100 m$^2$ in gleichen Zeitspannen (nach Liesegang) für die industriearme Landschaft (Müncheberg, Mark) und das industrieerfüllte Ruhrrevier doch die Bedeutung der Sorgen um dessen Vegetation, (zum Thema Staubverteilung, Rauchströmung und -schäden aus Schloten s. a. M. Diem, R. Ibing, Staubtagung Kissingen 1954; R. Ibing, 1954; J. Weißner

[6]) Die Erklärung des Vortr. durch Gleichgewicht zwischen Koagulation der ungleichsinnig geladenen Partikel und Wiederaufladung durch die Kleinionen bedarf ergänzender Klärung, warum die Kleinionen nicht mindestens so rascher Koagulation unterliegen; in der Tat ist ohne Koagulation begünstigende Ladung die Koagulationsgeschwindigkeit zwar zwischen kleinen Partikeln, unterhalb der freien Weglänge der Gasmoleküle, größer als zwischen großen Partikeln, aber zwischen äquiradialen kleiner als zwischen solchen weiten ($> 10:1$ großen) Radienverhältnisses, vgl. einige Daten hierzu bei J. L. v. [illegible] 1955. H

# Bücherbesprechungen

**Farbstoffe.** Von P.-A. Koch. Sonderdruck aus: Landolt-Börnstein „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik" 6. Auflage. Teilband IV/1, Unterkapitel „Faserstoffe". 98 Seiten. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Nicht im Handel.

**Kunststoffe.** Von H. R. Jacobi. Sonderdruck aus: Landolt-Börnstein „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik" 6. Auflage. Teilband IV/1, Unterkapitel „Kunststoffe". 92 Seiten. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Nicht im Handel.

Bibliographische Angaben für Band IV des Gesamtwerkes: XVI, 881 Seiten mit 1104 Abbildungen. Preis: geb. DM 288,—.

Im Kapitel „Faserstoffe" wird mit der Unterteilung „natürliche" und „chemische" Faserstoffe zunächst die Zusammenstellung aller bekannten Farn, ihr chemischer Bau und ihre chemische Zusammensetzung behandelt. Anschließend folgen kristallographische Daten, Molekulargewichte, Angaben über Strukturelemente und Schraubung, optische Werte, spezifische Gewichte, thermisches Verhalten (synthetische Faserstoffe), Feuchtigkeitsaufnahme. Bei der „Wasseraufnahme" und den „elektrischen Eigenschaften" wird die Anwendung graphischer Darstellung schon unvermeidlich. Dasselbe gilt für Ergänzung der zahlreichen Tabellen für die mechanischen Eigenschaften.

Im Kapitel über Kunststoffe, das wiederum mit einer Einteilung in „abgewandelte Naturstoffe", „synthetische unvernetzte" und „synthetische vernetzte Kunststoffe" und deren chemischer Kennzeichnung beginnt, finden sich Tabellen über mechanische Eigenschaften, thermische und optische Eigenschaften. (Die dielektrischen Eigenschaften gehören in einen anderen Band des Landolt-Börnstein.) Auch hier zeigt sich, daß in vieler Hinsicht eine Angabe der Eigenschaftswerte nicht in geschlossenen Tabellen gegeben werden kann, sondern Kurvendarstellungen für funktionale Zusammenhänge und Abhängigkeiten der einzelnen Eigenschaften nicht entbehrt werden können.

Anders als für die meisten sonstigen Gebiete der Stoffwerte von Materialien ist es nämlich für hochpolymere Substanzen unmöglich, in gleicher Art Zahlenwerte zu bieten wie z. B. bei Flüssigkeit, Gase, Metallen etc.

Selbst eine der einfachsten Kenngrößen wie die Dichte eines Kunststoffes schwankt bei gleicher chemischer Zusammensetzung mit Vorbehandlung, Orientierungszustand usw. ganz erheblich. Während es also bei anderen Stoffen meist möglich ist, mit Angabe des Dichtewertes bei einer Temperatur und ein oder zwei Konstanten für die thermische Ausdehnung, den Dichteverlauf in größerem Temperaturbereich ausreichend genau zu kennzeichnen, entfällt diese Möglichkeit hier ebenfalls; denn die thermische Ausdehnung hängt noch stärker mit Orientierung und Vorgeschichte zusammen als die mittlere Dichte selbst. So bleibt schon in diesen einfachen Fällen nur der Ausweg funktionaler Darstellung, will man sich nicht mit grobe Zahlenangaben begnügen.

Schlimmer noch wirkt sich die Tatsache aus, daß bei mechanischen Daten vielfach Kennwerte nach Verfahren bestimmt werden, die konventionell sind, bzw. aus der Metallprüfung übernommen wurden, ohne daß ihre Zweckmäßigkeit für Kunststoffe und Faserstoffe schon erwiesen ist.

In Anbetracht dieser außerordentlichen Schwierigkeiten ist die Art der von beiden Verf. gewählten Darstellung als ausgezeichnet zu betrachten. Man findet sowohl einen Überblick über die chemische Struktur wie die Angaben der wesentlichen Grundeigenschaften im Rahmen der größeren Schwankungsbreite, und dazu ergänzt unter Hinweis auf spezielle Literatur in sehr geschickter Auswahl entsprechende funktionelle Darstellungen, wobei der Forschungsstand bis in die neueste Zeit auf diesem sich rasch weiterentwickelnden Gebiet voll berücksichtigt ist.

F. H. Müller (Marburg/L.)

**Physical Chemistry** (Physikalische Chemie). Von A. J. Rutgers-Gent. Übersetzt nach der 2. holländischen Auflage. XIX, 804 Seiten mit 173 Abbildungen. (London und New York 1954, Interscience Publishers Ltd.) Preis: geb. Dollar 8,50.

Die Rutgersche „Physikalische Chemie" nimmt unter den vorhandenen Lehrbüchern eine Sonderstellung ein. Es ist kein ausgesprochenes Buch für Anfänger und die experimentelle Seite tritt in der Darstellung gegenüber der Theorie vielfach zurück. Das behandelte Gebiet ist sehr weit gesteckt: Von Zustandsgleichung idealer Gase und elementarer kinetischer Gastheorie, bis zur van der Waalsschen Theorie binärer flüssiger Mischungen (die in modernen Lehrbüchern meist zu kurz kommt) und einem Kapital über statistische Thermodynamik auf der einen Seite, über ein Kapital klassische Theoretische Mechanik, eines über Wellenmechanik zu einem Kapitel über den Atomkern auf der anderen Seite. Ein Anhang über Physikalische Chemie der Hochpolymeren (von Turner Alfrey jr.) beschließt das Buch.

Die Darstellung, besonders der theoretischen Zusammenhänge ist didaktisch außerordentlich geschickt. Die mathematischen Voraussetzungen sind nicht sehr weitgehend; trotzdem wird vermieden, über vorhandene Schwierigkeiten hinwegzutäuschen. Im 12. Kapitel werden z. B. auf nur 7 Seiten die Strahlungsgesetze von Planck, Rayleigh-Jeans und Wien, das Wiensche Verschiebungsgesetz und das Stefan-Boltzmannsche Gesetz abgeleitet. Die Theorie der Chemischen Bindung wird nur kurz behandelt; der viel mißbrauchte Begriff der „Resonanz" kommt dabei nicht vor.

Kolloidchemie als besonderes Kapitel kommt in dem Buch nicht vor. Es werden aber so viele den Kolloidchemiker interessierende Probleme behandelt, daß er das Buch mit größtem Nutzen heranziehen kann. Jeder, der an Physikalischer Chemie oder Teilgebieten interessiert ist, wird das Buch mit Nutzen heranziehen können.

W. Jost (Göttingen)

**Triäthanolamin und andere Alkanolamine.** Von E. J. Fischer†-Berlin. 4. neubearbeitete Auflage von C. Lüttgen und H. Möllering-München. 338 Seiten. (Heidelberg 1953, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft GmbH.) Preis: geb. DM 42.—.

Die vielseitige Verwendung der Äthanolamine und höheren Alkanolamine in den verschiedensten Industriezweigen ist heute allgemein bekannt. Die nunmehr vorliegende 4. Auflage der bekannten und bewährten Monographie ist auf den neuesten Stand gebracht und behandelt zunächst Herstellungsverfahren und Eigenschaften der einzelnen Vertreter und ihrer Abkömmlinge, sowie die Nachweis- und Bestimmungsmethoden. Den größten Raum beansprucht jedoch die Behandlung der Verwendungsmöglichkeiten der Verbindungen dieser Stoffklasse in den verschiedensten Industrien sowie in der Kosmetik und Heilkunde. Die in Fachzeitschriften referierten und in unzähligen Patenten niedergelegten Erfahrungen sind im Hinblick auf die Verwendung übersichtlich geordnet und vermitteln damit auch dem Nichtspezialisten einen ausgezeichneten Überblick über die kaum glaubliche Mannigfaltigkeit der Verwendungsmöglichkeiten auf den verschiedensten Gebieten.

H. Böhme (Marburg/Lahn)

**Chromatographische Methoden in der Proteinchemie,** einschließlich verwandter Methoden wie Gegenstromverteilung, Papier-Ionophorese. Von Fr. Turba-Mainz. VIII, 358 Seiten mit 258 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 69,—.

Bereits im Jahre 1947 brachte der Autor ein Referat in der Zeitschrift für Vitamin-, Hormon- und Fermentforschung über die Anwendung chromatographischer Methoden in der Proteinchemie. Innerhalb weniger Jahre hat sich jedoch dieses zunächst sehr spezielle Gebiet der Eiweißchemie so erweitert, daß die chromatographische Methode für Chemiker, Biologen und Mediziner geradezu unentbehrlich geworden ist, so daß es heute nur möglich ist, in Form einer umfassenden Monographie über Entwicklung und Anwendung der neu erarbeiteten Methoden auf die verschiedensten Probleme der Proteinforschung eine zusammenfassende Darstellung zu bringen. Man muß dem Verfasser für die mühevolle Arbeit, der er sich hierfür unterzogen hat, zu Dank verpflichtet sein, da das vorliegende Buch eine zweifellos wichtige Bereicherung des Schrifttums darstellt, wichtig nicht nur für den Chemiker oder für den speziell auf den Gebieten der Proteinchemie Forschenden, sondern allgemein für jeden Fachkollegen, der im Verlaufe seiner Arbeiten chromatographische Methoden heranzuziehen beabsichtigt. Der Grund, weshalb aus dem Gesamtgebiet der Chromatographie die Anwendung auf Probleme der Proteinchemie besonders herausgehoben wird und die hierbei erhaltenen Ergebnisse ausführlich beschrieben werden, ist deshalb berechtigt, weil auf diesem Gebiet außerordentlich wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden konnten. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die augenfälligen Erfolge der Papierchromatographie in den letzten Jahren verwiesen, deren Ausgangsbasis die Trennung und Bestimmung von Aminosäuren war, die wegen ihrer methodischen Einfachheit und ihrer Übertragung auf praktisch sämtliche chemischen Stoffklassen heute Eingang in die meisten chemischen und biologischen Laboratorien gefunden hat.

Die Einteilung des Stoffes ist übersichtlich. In einem allgemeinen Teil werden zunächst die theoretischen Grundlagen, Methoden und Geräte, Nachweisverfahren, Adsorbentien (anorganische, organische, Ionenaustauschharze) sowie Lösungsmittel beschrieben. In einem speziellen Teil wird über Trennung, Identifizierung und Bestimmung der Aminosäuren; Isolierung, Trennung und Charakterisierung von Peptiden, Peptid-Derivaten und verwandten Verbindungen sowie über weitere Anwendungsbeispiele chromatographischer Methoden aus der Proteinchemie berichtet. Der Anhang behandelt verwandte Methoden wie Gegenstromverteilung, Ionophorese bzw. Elektrophorese in Trägern.

Das Buch kann einem großen Interessentenkreis bestens empfohlen werden.

H. Erbring (Köln)

# Referate

## II. Chemie und Mineralogie

### *a) Physikalische Chemie*

Ogston, A. G.-Oxford. **Sedimentation and Solvatation in Multicomponent Systems** (Sedimentation und Solvatation in Vielkomponenten-Systemen). (Trans. Far. Soc. **50**, 1363, 1954). (6½ S.)

Es wird versucht, die von Baldwin und Ogston durchgeführte Behandlung der Sedimentation in Zweistoffsystemen auf solche mit mehreren Komponenten auszudehnen. Dazu wird zunächst die Bedeutung der Solvatation diskutiert. Die Sedimentation in einem Mehrkomponentensystem läßt sich durch 2 zusammengehörende Begriffe beschreiben, nämlich die „selektive Solvatation" und die „ideale Lösungskomponente". Der abgeleitete allgemeine Ausdruck ist aber ohne praktische Bedeutung, da er 2. nicht direkt meßbare Größen enthält. Jedoch können diese bei 2 Fällen eliminiert werden, die in der Praxis wichtig sind, nämlich a) wenn der dispergierte Stoff die Sedimentationsgeschwindigkeit null hat, und b) wenn die relativen Bewegungen der Lösungskomponenten vernachlässigt werden können. Bei Untersuchungen zum Falle a) findet man als einzige, direkt verwertbare Größe das partielle spezifische Volumen der „idealen Lösungskomponente"; durch Anwendung entsprechender Voraussetzungen kann die „selektive Solvatation" abgeleitet werden. Im Falle b) bietet sich die Möglichkeit, ein Molekulargewicht aus Messungen von Sedimentation und Diffusion zu bestimmen, das allerdings, bedingt durch die „selektive Solvatation", mit einem gewissen Fehler behaftet ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Childs, E. C.-Cambridge, **The Space Charge in the Gouy Layer Between two Plane — Parallel Non-Conducting Particles** (Die Raumladung in der Gouy-Schicht zwischen zwei ebenen, parallelen nicht-leitenden Teilchen). (Trans. Far. Soc. **50**, 1363, 1954). (6½ S.)

Zunächst wird ausgeführt, daß die allgemein übliche Voraussetzung nicht berechtigt ist, nach der die Raumladung in der Gouy-Schicht pro Einheit der davon erfaßten Oberfläche gerade die Oberflächenladung aufhebe. Für ebene, parallel-liegende Teilchen (wie sie z. B. in vielen Tonmineralen vorliegen) wird die Beziehung zwischen Raum- und Teilchenladung für den Fall abgeleitet, daß sie nichtleitend sind und die Ladungsverteilung konstant und sym-

metrisch zu einer Zwischenebene ist. Dabei ergibt sich aber, daß die exakten Verhältnisse nicht wesentlich von der gewöhnlich angenommenen Gleichheit von Gouy-Schichten- und Oberflächenladung abweichen.

Weiter wird gezeigt, daß die Differenz der gegenseitigen elektrostatischen Anziehungen zwischen der Oberflächen- und der Raumladung auf beiden Seiten eines Teilchens zufällig den korrekten abstoßenden Druck für den Spezialfall des äquipotentialen Teilchens ergibt. Die physikalische Natur des Abstoßungsdruckes wird für einige bevorzugte Lagen der Teilchen betrachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sinha, S. K.-Calcutta, **Ion Activity Measurements with Resin Membrane Electrodes. Part III. Determination of Anion Activity** (Messungen der Ionenaktivität mit Ionenaustauscher-Membran-Elektroden. III. Bestimmung der Anionenaktivität. (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 577, 1954) (4 S.)

Die Aktivität von Chlorid- und Sulfationen wurde bestimmt bei Verwendung von Membranelektroden aus verschiedenen Anionenaustauscherharzen. Ferner untersuchte man den Einfluß der Kationen auf die Aktivitäten der Chlorionen. Versuche zur Messung der Aktivität polyvalenter Ionen mit geeigneten Membranen führten zu interessanten Ergebnissen, nämlich in mehreren Fällen zur Umkehr des Vorzeichens der EMK.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. und S. Ghosh-Calcutta, **Evaluation of true Zeta-Potential of the Particles of Cellulose and Gelatin Forming Diaphragms** (Bestimmung des tatsächlichen Zeta-Potentials von Zellulose und Gelatine-Teilchen, die Diaphragmen bilden). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 649, 1954) (7½ S.)

Aus, durch Messung des Strömungspotentiales von Rabinov und Heymann, sowie Briggs ermittelten Daten werden 2 Beziehungen abgeleitet, die die Berechnung des tatsächlichen Zeta-Potentiales von Zellulose mit freien Carboxylgruppen, ferner von S & S quantitativen Filterpapieren und von Gelatinegel (bei $p_H$ 3,5) gestatten. Die Leistungsfähigkeit der Formeln wird eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Arshid, F. M., G. H. Giles, B. C. McLure, A. Ogilvie und T. J. Rose-Glasgow, **Studies in Hydrogen-bond Formation. Part II. The Use of Refractive Index Measurements to Detect Intermolecular Complex Formation in Solution** (Untersuchung der Bildung von Wasserstoffbindungen. Teil III. Die Verwendung von Messungen des Brechungsindex zur Feststellung zwischenmolekularer Komplexbildung in Lösung). (J. Amer. Chem. Soc. **67,** 1955). (12 S.)

Das Quadrat des Brechungsindex ist ebensogut wie die Dielektrizitätskonstante geeignet zur Feststellung des Anteiles, mit welchem organische Moleküle intermolekular in binärer Lösung assoziieren, und bietet außerdem den Vorteil, daß wäßrige, wie auch nichtwäßrige Lösungen gleich gut untersucht werden können. Im besonderen können damit auch, durch Wasserstoffbindungen verursachte Komplexe erkannt werden, wie aufgeführte Ergebnisse zeigen. Außer Anion-Kation-Assoziation zeigen sich hierdurch anscheinend keine weiteren Aggregationsformen an. Man kann diese Methode auf starke und auch auf schwache Komplexe anwenden. Durch eine Reihe von Parallelbestimmungen, wie solchen des Molekulargewichtes oder durch Infrarot-Spektroskopie wurde die Brauchbarkeit der Brechungsindex-Methodik bewiesen. Sie ist schnell und einfach, erfordert nur wenig Substanz (0,01-m Lösungen genügen) und gestattet sowohl die Feststellung von intra-, wie auch intermolekularen Bindungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sinha, S. K.-Calcutta, **Ion Activity Measurements with Resin Membrane Electrodes. Part II. Determination with Bivalent Ions and Behaviour of Membrane Electrodes with Cationic Mixtures** (Messungen der Ionenaktivität mit Ionenaustauscher-Membran-Elektroden. Teil II. Bestimmung mit bivalenten Ionen und Verhalten von Membranelektroden bei Kationen-Mischungen). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 572, 1954). (5 S.)

Elektroden aus Ionenaustauscher-Membranen wurden zur Messung der Aktivitäten bivalenter Ionen, nämlich von $Ca^{2+}$ und $Mg^{2+}$, in Elektrolytlösungen verwendet. Das Konzentrationsintervall, in dem Messungen durchgeführt werden können, ist im Falle bivalenter Ionen geringer als bei einwertigen. Ein neues Austauschharz, RF-RESIN, erwies sich als geeignet für die Messung der Na-Ionenaktivität bei Gegenwart von Ca-Ionen. Es wird hier auf die Möglichkeit hingewiesen, die Na-Ionenaktivität in Gegenwart von K-Ionen (und umgekehrt) mit Hilfe des „Beweglichkeitsverhältnisses" unter Verwendung von Austauscher-Membranen zu ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H., U. R. Tompa-Maidenhead. Berks, **The Calculation of Molecular Weight Distribution from Kinetic Schemes** (Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung aus kinetischen Schemata). (Trans. Far. Soc. **50,** 1097, 1954). (18⅓S.)

Für verschiedene Vinylpolymere kann die Molekulargewichtsverteilung kinetisch nicht einfach berechnet werden. Die Lösung dieses Problems gelingt durch die Anwendung von Laplace Transformationen oder eine Reihenentwicklung nach Laguerre. Speziell werden die folgenden Fälle behandelt: die zur Bildung von Graft-Polymeren führende Reaktivierung „toter" Polymerer durch Kettenübertragung und weiterhin der Reaktionsverlauf bei der Bildung von Biradikalen und der Kettenabbruch durch Rekombination.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Fujita, H.-Maizuru (Japan), **Die analytische Lösung der eindimensionalen Fickschen Gleichung mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten in einem unendlich langen Gefäß.** (J. Colloid Sci. **9,** 269, 1954). (12 S.)

Verf. gibt die analytische Lösung für die eindimensionale Ficksche Gleichung mit einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von der Form $D(C) = D(O)/1-\lambda C$ (C Konz., $\lambda$ Parameter) für die Anfangsbedingung, daß Lösung und Lösungsmittel durch eine scharfe Grenzfläche in einem nach beiden Seiten unendlich langen Gefäß getrennt sind. Eine frühere Arbeit des Verf. (Text. Research J. **22,** 757, 1952, referiert Kolloid-Z. **133,** 138 1953) behandelte das gleiche Problem für den unendlichen Halbraum, d. h. für ein durch die Ebene $x = O$ begrenztes und in der positiven x-Richtung unendlich langes Gefäß. Die für $\lambda \pm O$ erhaltene Unsymmetrie der $dc/dx$-x-Kurve bzw. die Ab-

weichung der c-x-Kurve vom antisymmetrischen Verlauf ähnelt dem experimentellen Befund bei der Diffusion verdünnter Lösungen von Hochpolymeren. Das analytische Verfahren des Verf. ist insbesondere in der Nähe der Ecken des Konz.-Diagramms der graphischen Methode von Boltzmann-Matano an Zuverlässigkeit überlegen.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Falkenhagen, H. und E. Schmutzer-Rostock, **Zur Oberflächenspannung starker elektrolytischer Lösungen bei höheren Konzentrationen.** (Naturwiss. **42,** 92, 1955). (½ S.)

Für die Oberflächenspannung starker inaktiver Elektrolyte ist durch hier angestellte Überlegungen die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen, indem die so erhaltenen Formeln für hoch verdünnte Lösungen wegen Überwiegens elektrostatischer Wechselbeziehungen das bekannte Grenzverhalten nach Onsager ergeben, für höher konzentrierte bis zu etwa 2 Mol/Liter Lösung auch die starken Oberflächenkräfte erfassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Voigtlaender-Tetzner, G.-Stuttgart, **Die Struktur des Äthylalkohols im glasigen und flüssigen Zustande.** (Naturwiss. **42,** 95, 1955). (¾ S.)

Durch Unterkühlen in glasigen Zustand gebrachter Alkohol bildet aus den Molekeln parallel gelagerte Ketten, deren Abstände exakt angegeben werden können. Im flüssigen Zustande finden sich ähnliche Ketten, bei denen Schwankungen erst bei Atomabständen von $> 4$ Å auftreten. Danach sollte nicht zwischen amorphen und feinstkristallinem Zustand unterschieden werden, da die Zusammenlagerung des Haufwerks auch eine parakristalline Struktur zeigen kann.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rulfs, C. L.-Ann Arbor, Michigan (USA), **Polarographische Diffusionskoeffizienten.** (J. Am. Chem. Soc. **76,** 2071, 1954). (3 S.)

Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten polarographisch-aktiver Substanzen in millimolarer Konz. und bei Gegenwart von hochkonzentrierten Trägerelektrolyten wird die Diaphragma-Methode geeignet modifiziert. Die Diffusionskoeffizienten von Kadmium-, Blei- und Thalliumionen bei Gegenwart von 1 m $KNO_3$-, 0.1 m $KNO_3$- bzw. 0,1 m KCl-Lösung werden mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2% bestimmt. Die Ergebnisse von M. von Stackelberg, M. Pilgram und V. Toome Z. Elektrochem. **57,** 342, 1953 stimmen damit nur teilweise überein.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Barthel, Ch. und M. Dode-Nancy, **Etude du système brome — tetrachlorure de carbone au moyen de radiobrome 82** (Studie über das System Brom-Tetrachlorkohlenstoff unter Verwendung von Radiobrom 82). (Bull. Soc. Chim. France **1954,** S. 1312). (2½ S.)

Seit der klassischen Abhandlung von Lewis und Randall (1923) wird das System $Br_2/CCl_4$ fast stets benutzt, um den Begriff „Aktivitätskoeffizient" zu demonstrieren. Verff. haben bei ihren Untersuchungen die dynamisch-analytische Methode (Durchleiten von Luft) von R. Vendoni (Mém. Serv. Chim. de l'Etat **31,** 1944, 83) zur Messung der Partialdrucke von $Br_2$ und $CCl_4$ in diesem System abgewandelt, indem sie ein Gemisch von gewöhnlichem Brom und radioaktivem $^{82}Br$ verwendeten, dessen Konzentration im Kondensat mittels eines Geigerzählers bestimmten und die Berechnung nach einer noch nicht publizierten Methode in Anlehnung an die Beziehung von Zawidski (Z. phys. Chem. **35,** 1900, 129) vornahmen. Zur Eichung des Zählers genügte es, die jeweilige Intensität der Zählerangabe bei den entsprechenden analytisch erhaltenen Konzentrationen an $Br_2$ im Kondensat zu bestimmen. Die erhaltenen Werte der Partialdrucke stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach der klassischen Methode erhaltenen überein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wolff, R.-Kirchheimbolanden, **Zur physikalischen Chemie der Assoziations- und Aggregationserscheinungen.** (Angew. Chem. **67,** 89, 1955). (19 S.)

Die Vereinigung mehrerer Molekeln zu Übermolekeln, und zwar gleichartiger Molekeln zu „Assoziaten" und ungleichartiger Molekeln zu „Aggregaten" in Lösungen wird theoretisch untersucht. Dabei werden Gleichungen für den Grad der Assoziation bzw. Aggregation, die zugehörige Energie, maximale Arbeit und Entropie abgeleitet. Die Verfahren zur Ermittlung der für die Berechnungen notwendigen Daten werden angegeben. Ferner wird die Ladungs- und Raumsymmetrie der Übermolekeln diskutiert. Auch die Bildung von Übermolekeln im Gaszustand wird berücksichtigt. In einer Tabelle sind die wichtigsten Daten über die bisher untersuchten Assoziations- und Aggregationsgleichgewichte zusammengestellt. Einzelne Beispiele werden ausführlich besprochen. Der Erforschung der Übermolekelgleichgewichte sind theoretische und praktische Grenzen gesetzt, weil die rechnerische Behandlung vielfach, besonders bei den Aggregationen, nur unter vereinfachenden Voraussetzungen möglich ist, und weil die Genauigkeit der experimentellen Methoden begrenzt ist.

H. Lange (Düsseldorf)

## *c) Mineralogie*

Weiß, A., G. Koch und U. Hofmann-Darmstadt, **Zur Kenntnis von Saponit.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. 32, 1955, 12). (5½ S.)

Saponit gehört zu den innerkristallin quellfähigen Silikaten der Tonmineralgruppe. Der in dieser Arbeit analytisch, optisch, röntgenographisch, differentialthermoanalytisch, thermisch und elektronenoptisch untersuchte Saponit stammt aus Kluftfüllungen im Basalt von Großschlattengrün (Fichtelgebirge). Seine Strukturformel ergibt sich zu

$$\underbrace{[(Al_{0.\,..}\,Fe_{0.\,0.2}\,Mg_{0.\,..2})}_{\text{Oktaederschicht}}\ \underbrace{[(OH)_2Si_{2.\,..}\,Al_{0.\,..2}\,O_{5}]]}_{\text{Tetraederschicht}}$$

$$+ Mg_{0.\,..14}\,Ca_{0.\,..175} \;+ 2{,}9\ H_2O$$

Wasserschicht mit austauschfähigen Kationen.

In der Oktaederschicht können die Kationen zu einem kleinen Teil durch Li oder Cr ersetzt sein. Austauschfähig sind 0.37 Aequivalente Kation pro Formeleinheit; 21,4 mval OH-Ionen pro 100 g lufttrockenen Saponites sind gegen F-Ionen austauschbar. Elektronenmikroskopisch besteht Saponit aus leisten- und plättchenförmigen Kristallen zwischen 0.2 x 0.06 µ und 2.5 x 1.6 µ Bis zu 300° verliert S sein Quellungswasser, zwischen 550 und 650° tritt Dehydroxylierung ein, wobei er die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung verliert (Anhydrosaponit). Ab 750° bildet sich langsam Enstatit, ohne daß eine amorphe Zwischenphase durchschritten wird. Elektronenmikroskopische Abbildungen und eine Tabelle der Abhängigkeit einiger Eigenschaften innerkristallin quellfähiger Silikate von der Ladung der Silikatschichten ergänzen die Arbeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

### *d) Organische Chemie*

Swern, D.-Philadelphia, **Urea and Thiourea omplexes in Separating Organic Compounds** (Die rennung von organischen Komponenten mit Hilfe on Harnstoff- und Thioharnstoffaddukten). (Ind. ng. Chem. **47,** 216, 1955). (6 S.)

Nach einem Überblick über die verschiedenen Ar- n von Komplexverbindungen wird die Stabilität r Harnstoffaddukte, sowie deren Aufbau und ruktur in Abhängigkeit von den eingebauten Kom- onenten untersucht. Eingehend wird deren Her- ellung, Analyse und Zersetzung beschrieben. Aus m weiten Gebiet der Anwendung der Harnstoff- ldukte ist die Trennung von Paraffinen in der Erd- chemie, sowie der Fettsäuren, deren Ester und lkohole, in der Fettchemie, nach der Kettenlänge, m Grad der Ungesättigtheit und der Verzweigung usführlich behandelt. Interessant erscheint die ststellung, daß ungesättigte Fettverbindungen, nst sehr leicht oxydabel, als Harnstoffaddukte ngere Zeit aufbewahrt werden können, sowie die öglichkeit Fettperoxyde von nicht oxydiertem aterial zu trennen und die Möglichkeit der quanti- tiven Trennung der Diastomeren der 9,10 Dihy- roxystearinsäure.

Es wird die Dissoziationstemperatur verschiedener ldukte, definiert als die Temperatur, bei der die ristalle milchig werden, sowie eine Möglichkeit der entifizierung solcher Addukte über ihre Dissoziati- nstemperatur beschrieben. Diese Methode zeigt sich s so empfindlich, daß eine Unterscheidung zwischen is- und Transverbindungen möglich ist; dabei er- bt sich, bei gleicher Anzahl der C Atome und eichen Dampfdruck der Addukte, für die Trans- rbindung eine höhere Dissoziationstemperatur, s für die Cisverbindung.

Erwähnt wird eine Methode zur Trennung von ptischen Isomeren und der Konfigurationsbestim- ung von Aminosäuren.

Bei der Behandlung der Thioharnstoffaddukte, die rzweigte Ketten und cykloaliphatische Komponen- n, im allgemeinen nicht gerade Ketten, Aromaten d Terpene einlagern, werden deren Parallelen und nterschiede zu den Harnstoffaddukten erläutert.

Zu erwähnen ist eine umfassende Literaturzusam- enstellung.

E. Koch (Frankfurt/Main)

## IV. Grenzflächenforschung

### *a) Adsorption, Chromatographie*

Hesse, G.-Erlangen, **Grundlagen und neuere Er- nntnisse der Säulenchromatographie.** (Angew. hem. **67,** 9, 1955). (4½ S.)

Es werden die Vorgänge, die am Zustandekom- n eines Chromatogramms beteiligt sein können, ie Adsorption, Ionenaustausch, Verteilung zwi- hen zwei Flüssigkeiten, wovon eine verfestigt ist, lösung von Einschlußverbindungen, diskutiert. ein sich auch oft zwei oder mehrere dieser Kom- nenten überlagern, so zeigt sich doch, daß deren eitrag von den Arbeitsbedingungen abhängig ist. e können Aluminiumoxyde, Kieselgele und Kohlen s Adsorbenten und Ionenaustauscher wirken. In polaren Lösungsmitteln tritt die Adsorption, in ßriger Lösung die Austauschadsorption in den rdergrund. In alkoholischer Lösung tragen beide kte zur Gesamterscheinung bei. Da in der Praxis ist eine Grunderscheinung überwiegt, ist doch ne klare Zuordnung möglich, aus der sich Voraus- gen über geeignete Füllmaterialien, Waschflüssig- eiten und Elutionsmittel ergeben.

Zur Definition eines chromatographischen Systems wird die Kenntnis des Adsorptionsmittels mit all seinen Eigenschaften (Aktivität, Austauschvermögen, Gleichgewichtseinstellung, Quellbarkeit usw.), der Lösungsmittel, einschließlich ev. Verunreinigungen, des $p_H$-Wertes und der gelösten Salze verlangt.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Drechsler, M.-Berlin-Dahlem, **Messung von Oberflächendiffusions-Koeffizienten und Platzwechselenergien von Barium auf Wolfram-Einkristallflächen mit dem Feldelektronenmikroskop.** (Z. Elektrochem. **58,** 340, 1954). (5½ S.)

Oberflächendiffusions Koeffizienten wurden bisher nur auf polykristallinen Oberflächen gemessen. Mit dem Feldelektronenmikroskop gelingt die Messung dieser Diffusions-Koeffizienten auf Einkristallflächen. Am Beispiel Ba auf W wird gezeigt, daß Oberflächendiffusions-Koeffizienten bei Flächen eines Einkristalls sich teilweise um den Faktor $10^4$ unterscheiden. Eine weitere Methode gestattet erstmals die Messung flächenspezifischer Platzwechselenergien von adsorbierten Fremdatomen an Metallen. Die für Ba auf W-Einkristallflächen gemessenen Platzwechselenergien stimmen mit theoretisch ermittelten Werten überein.

Autoreferat

Drechsler, M.-Berlin-Dahlem, **Berechnung von Adsorptionsenergien und Platzwechselenergien an Einkristallflächen von Metallen.** (Z. Elektrochem. **58,** 327, 1954). (7. S.)

Aufbauend auf Untersuchungen von Stranski und E. W. Müller wird eine Methode entwickelt, um bei physikalischer Fremdadsorption Bindungsenergien in Mulden- und Sattellagen sowie Platzwechselenergien für einzelne Flächen zu berechnen. Diese Energien erweisen sich in charakteristischer Weise als flächenspezifisch und sind u. a. von dem Verhältnis der Radien des adsorbierten Atoms und des Gitteratoms abhängig. Zur schnellen Ermittlung der relativen Energie beliebiger adsorbierter Atome an Flächen kubisch raumzentrierter Kristalle wird eine Tabelle aufgestellt. Der Einfluß der flächenspezifischen Energien auf die Verteilung von Sorbenden wird diskutiert. Schließlich werden Formeln für Platzwechselenergien an Kanten aufgestellt.

Autoreferat

Drechsler, M.-Berlin-Dahlem, **Vorzugsrichtungen der Oberflächendiffusion auf Einkristallflächen.** (Z. Elektrochem. **58,** 334, 1954). (5 S.)

Vorzugsrichtungen der Oberflächendiffusion werden für die Flächen kubisch raumzentrierter Kristalle theoretisch ermittelt. Mit Feldelektronenmikroskopen werden nach zwei Methoden gerichtete Oberflächenwanderungen u. a. für die Systeme Ba auf W und W auf W nachgewiesen. Berechnete und gemessene Richtungen stimmen überein. Ferner wird nachgewiesen, daß adsorbierte Atome den Rand einer Fläche bevorzugt an Abschnitten geringer Kantenenergie überschreiten.

Autoreferat

### *b) Oberflächeneigenschaften*

Guastalla, J.-Paris, **Contribution à l'étude du mouillage. II. Technique tensiometrique** (Beitrag zum Studium der Benetzung. II. Tensiometrische Technik). (J. Chim. Phys. **51,** 583, 1954). (7 S.)

Die Benetzungsspannung einer Flüssigkeit an einem festen Material kann nach der Vertikalplatten-

methode von Wilhelmy gemessen werden, wenn man ein Plättchen aus diesem Material verwendet. Eine hierzu geeignete Torsionswaage wird beschrieben. Außerdem wird eine Apparatur mit zwei Torsionswaagen angegeben, mit der man neben der Benetzungsspannung gleichzeitig die Oberflächenspannung unter Verwendung eines vollständig benetzbaren Plättchens messen kann. Die Theorie der Methode, ihre Fehlerquellen und ihre Genauigkeit werden diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Gaudin, A. M. u. D. W. Fuerstenau-Cambridge, Mass., **Streaming Potential Studies. Quarz Flotation with Anionic Collectors** (Untersuchungen des Strömungspotentiales. Quarz-Flotation mit anionischen Kollektoren). (Mining Eng. **7**, 66, 1955). ($6^1/_3$ S.)

Durch Messungen des Strömungspotentiales wurden die Annahmen von Gouy und Stern über die elektrische Doppelschicht auf die Flotation von Quarz angewandt. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden: 1. In Leitfähigkeitswasser trägt Quarz negative Ladung; 2. Wasserstoff- und Hydroxylionen wirken potentialbestimmend auf Quarzteilchen, was folgendermaßen demonstriert werden konnte: a) Hydroxylionen verursachen stärkeren negativen Betrag von $\zeta$ als sämtliche anderen angewandten Anionen; b) Hydroxylionen kehren das Vorzeichen von $\zeta$ bereits in Lösungen von $p_H = 3{,}7$ um, während Na-Ionen bei extrem hohen Konzentrationen $\zeta$ auf null reduzieren; c) der Nullpunkt des Zetapotentiales wird durch den $p_H$-Wert bestimmt, ohne Rücksicht auf die Konzentration eines einwertigen Elektrolyten, wie NaCl; d) auch in Elektrolytlösungen mit gegebener Gesamtionenstärke (gleicher Dicke der Doppelschicht) ist der Betrag von $\zeta$ an der Grenzfläche Quarz-Lösung vom $p_H$ abhängig; 3. da der $p_H$-Wert bei Quarz das Gesamtpotential der Doppelschicht bestimmt, beeinflußt er auch die Adsorption sämtlicher anderer Ionen an Quarz; 4. Na-Ionen wirken als oberflächeninaktive Gegenionen; 5. Ba- und Al-Ionen verhalten sich als Gegenionen, werden aber durch chemische Kräfte an der Teilchenoberfläche festgehalten; 6. bei Abwesenheit eines geeigneten Aktivators erreicht man durch Zugabe von Na-Laurat oder Na-Oleat zum System lediglich eine Kompression der Doppelschicht; ist jedoch ein Aktivator zugegen, so vereinigen sich Laurat-Ionen mit chemosorbierten Ba-Ionen in der Stern-Schicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kazi, H. und C. M. Desai-Surat. **Interfacial Tension of Aliphatic Alcohols and Esters with Surface Active Agents: Minima and Maxima in Interfacial Tension Curves** (Grenzflächenspannung aliphatischer Alkohole und Ester mit oberflächenaktiven Stoffen: Minima und Maxima in Grenzflächenspannungskurven). (J. Indian Chem. Soc. **31**, 769, 1954). (4 S.)

Die Grenzflächenspannungs-Konzentrationskurven für wäßrige Lösungen von Seifen und gewöhnlichen Salzen gegen höhere Alkohole und Ester zeigen bei sehr großer Verdünnung ein scharfes Minimum, an das sich ein Maximum anschließt. Der anfängliche Abfall bis zum Minimum wird mit einer Wechselwirkung zwischen den Ionen der Seife oder des Salzes und den Wasserdipolen erklärt. Der auf das Minimum folgende Anstieg wird auf zunehmende interionische Wechselwirkung und Umkehrung der elektrischen Doppelschicht zurückgeführt. Das Maximum ist besonders bei Flüssigkeiten mit unstabiler Wasserstoffbrücken-Ringstruktur ausgeprägt, da diese besonders auf die Umkehrung der Doppelschicht anspricht.

H. Lange (Düsseldorf)

### *d) Heterogene Katalyse*

Weil, L.-Grenoble, **Texture des Catalyseurs et Propriétés Ferromagnetiques à très basse Temperature** (Kornstruktur von Katalysatoren und ferromagnetische Eigenschaften bei sehr tiefer Temperatur). (J. Chim. Phys. **51**, 715, 1954). ($3^1/_2$ S.)

Es wird eine Methode zur Korngrößenbestimmung von ferromagnetischen Pulvern beschrieben, die auf der Messung von remanentem Magnetismus $J_r$ und Koerzitivkraft $H_c$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit beruht.

Die Koerzitivkraft ist bei solchen Pulvern gegenüber der bei massivem Material erhöht, wenn die Teilchengröße geringer ist als die Dicke der Blochschen Schichten, die in massivem Material die Weißschen Bezirke voneinander trennen. $J_r$ und $H_c$ gehen bei Pulvern durch spontane Rotation der Magnetisierungsrichtung unter dem Einfluß der Temperatur allmählich auf Null zurück. Die Relaxationszeit für diesen Rückgang ist nach dem theoretischen Ansatz von Néel (Compt. rend. 228, 664 [1949]) außer von der Temperatur und anderen bekannten bzw. meßbaren Größen auch von dem Kornvolumen abhängig. Durch geeignete Wahl der Temperatur (zur Erreichung anwendbarer Versuchdauern meist in der Nähe des absoluten Nullpunktes) und der Versuchdauern läßt sich die Korngrößenverteilung eines ferromagnetischen Pulvers bestimmen. Die Auswertung wird am Beispiel der Vermessung von Raney-Nickel gezeigt.

Die Methode läßt sich immer dann anwenden, wenn ein Pulver nur eine ferromagnetische Phase enthält.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Amiel, M. J., G. Rodier und M. G. Rodier-Paris, **Remarques sur l'étude magnetique de Systémes disperses** (Bemerkungen zur magnetischen Untersuchung disperser Systeme). (J. Phys. Chem. **51**, 719, 1954). (4 S.)

Das magnetische Verhalten von auf verschiedene Trägersubstanzen aufgebrachtem Manganoxyd wurde durch Messen der Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration untersucht. Die Trägersubstanzen ($\gamma$-$Al_2O_3$, amorphes $Al_2O_3$, Kieselsäuregel und amorphes $TiO_2$) wurden mit Mangannitratlösung imprägniert und zur Zersetzung des Nitrates auf 200° C erhitzt.

Bei der theoretischen Deutung der erhaltenen Isothermen wurde zunächst von der Theorie P. W. Selwoods (1949) ausgegangen, dann jedoch auf die Vorstellungen von van Vleck (1932) zurückgegriffen, die Selwood nur zur Erklärung des Verhaltens von Kobalt- und Nickelgläsern herangezogen hatte.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Eseard, J.-Paris, **Évolution de la surface et de la porosité des Argiles montmorillonites au cours de leur activation acide et de leur déshydratation. Influence de la nature des cations échangeables** (Die Entwicklung der Oberfläche und der Porosität von Montmorillonit-Tonen im Verlauf ihrer Säureaktivierung und ihrer Entwässerung. Einfluß der Art

der austauschbaren Kationen). (J. Chim. Phys. **51,** 638, 1954). (9½ S.)

Zum Studium der Beziehungen zwischen der Struktur aktiver Tone und ihrer katalytischen Aktivität beim Kracken von Kohlenwasserstoffen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Ein gereinigter Montmorillonit wurde durch Säurebehandlung aktiviert. Die einzelnen durch verschieden lange Behandlungsdauer gewonnenen Proben wurden in der sauren Form oder nach vollständigem Austausch von H gegen Na untersucht:

Durch Adsorptionsmessungen mit Stickstoff bei —195° C wurden die spezifischen Oberflächen und die Verteilung des Porenvolumens auf Poren verschiedener Größen bestimmt, beides in Abhängigkeit von den bei verschiedenen Temperaturen zurückgehaltenen Wassermengen, in Abhängigkeit von Aktivierungsgrad und schließlich von der Art der austauschbaren Kationen.

Adsorptionsmessungen mit Ammoniak ergaben einen orientierenden Vergleich zwischen der strukturellen Acidität der Proben und einem technischen Krack-Kontakt.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Trambouze, Y., L. de Mourgues und M. Perrin-Lyon, **Mésure des differentes formes d'acidité des gels catalytiques** (Messung der verschiedenen Arten von Acidität bei katalytisch wirksamen Gelen). (J. Chim. Phys. **51,** 723, 1954). (6 S.)

Die katalytische Aktivität gemischter $SiO_2$-$Al_2O_3$-Gele beim Krackprozeß beruht auf ihrer Acidität. In den Theorien über den Reaktionsmechanismus werden 2 verschiedene Arten von Acidität zur Beschreibung des Reaktionsablaufes herangezogen: Die Protonenacidität saurer Hydroxylgruppen (Broensted-Säure, I) und die Acidität von Al-Ionen mit Elektronenlücke (KZ 3, Lewis-Säure, II).

An einer Reihe von Gelen verschiedener Mischungsverhältnisse und verschiedener thermischer Vorbehandlung werden die beiden Arten von Acidität getrennt bestimmt (I durch Titration nach einem schon früher entwickelten Verfahren in wäßriger Lösung, II durch wasserfreie Titration mit Dioxan oder Essigester in Benzol, Endpunktsanzeige calorimetrisch), die Oberflächenentwicklung gemessen und chemische Veränderungen verfolgt.

I erwies sich als überraschend stabil gegenüber thermischer Beanspruchung und ging erst bei hohen Temperaturen in II über. Die Summe von I und II blieb dabei konstant (Angaben in Milliäquivalenten/g). Beide Arten von Acidität scheinen nebeneinander katalytisch wirksam zu sein.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

## V. Spezielle kolloide Systeme

### *a) Sole und Gele*

Mitra, R. P. und A. R. Gupta-Delhi, **Elektrochemische Merkmale des Silberchloridhydrosols.** (Naturwiss. **42,** 69, 1955). (¾ S.)

Aus $AgNO_3$ und Überschuß von HCl nach Dialyse der HCl und $HNO_3$ erhaltene Sole werden in verschiedenen Neutralisationsstufen geprüft durch Messung des $p_H$, der spezifischen Leitfähigkeit, der Elektrophoresegeschwindigkeit und der Kationenaktivität zugesetzter Base. Die im Sol gelöste Säure wird als saurer Silberkomplex entsprechend der Formel $HAgCl_2$ erkannt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Salvinien, J., Marignan, R. und Cordier, S.-Montpellier, **Untersuchung der Diffusion von markiertem $Na_2HPO_4$ in ein Gel.** (J. chim. phys. **51,** 101, 1954). (6½ S.)

Verff. messen die Diffussion von mit $^{32}P$ markiertem $Na_2HPO_4$ in $10^{-3}$ bis 0,5 molarer Lösung gegen in Gel gelöstes gewöhnliches $Na_2HPO_4$ jeweils der gleichen Konz. (im wesentlichen Selbstdiffusion von $HPO_4$" in Gegenwart von $Na_2HPO_4$ konstanter gesamtkonz.) sowie die Diffussion markierter $Na_2HPO_4$-Lösung in reines Gel. Die Konzentrationskurve wird auf 2 Arten ermittelt: 1. durch Zerlegung des Gels in dünne Schichten (ebenda **48,** 471, 1951, referiert Kolloid-Z. **129,** 150, 1952). 2. Ein mit einem dünnen waagerechten Spalt versehener Geiger-Müller-Zähler wird vertikal an dem mit Gel gefüllten Glasrohr vorbeigeführt. Die 2. Methode ist weniger empfindlich als die 1. und erfordert daher höhere Konz. von $Na_2HPO_4$. Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen der Theorie von Onsager und Fuoss ist wegen der geringen Zahl der Meßpunkte im Gültigkeitsbereich dieser Theorie nicht einwandfrei möglich, vgl. auch A. W. Adamson J. phys. Chem. **58,** 514, 1954.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Daune, M. u. Benoit, H.-Straßburg, **Untersuchung des Einflusses der Polydispersität und der Konzentration auf die Translationsdiffusion.** (J. chim. phys. **51,** 233, 1954). (6½ S.)

Für die spezielle interferometrische Methode von G. Scheibling ebenda **47,** 688, 1950, vgl. Referat Kolloid-Z. **128,** 45, 1952 werden Gleichungen abgeleitet, mit deren Hilfe sowohl die Polydispersität als auch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden kann. Die Verteilungsfunktion wird mittels einer Gammafunktion approximiert. Die alleinige Berücksichtigung der Polydispersität erfolgt durch Extrapolation der experimentellen Resultate auf die Konzentration Null. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird von den Verff. als linear angenommen : $D = D_0(1 + \alpha C)$. Eine exakte gleichzeitige Erfassung von Polydispersität und Konzentrationsabhängigkeit gelingt nur, wenn beide Effekte nicht zu groß sind.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Wazer, J. R. van, E. J. Griffith und J. F. McCullough-Dayton, **Structure and Properties of the Condensed Phosphates. VII. Hydrolytic Degradation of Pyro- and Tripolyphosphate** (Struktur und Eigenschaften von kondensierten Phosphaten. VII. Hydrolytischer Abbau von Pyro- und Tripolyphosphat). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 287, 1955). (⅔ S.)

Die Hydrolysegeschwindigkeiten 1%iger Lösungen von Tetramethylammoniumtripoly- und -pyrophosphat wurden bei 30, 60, 90 und 125° bei konstantem $p_H$-Wert = 1, 4, 7, 10 und 13 in Gegenwart von Tetramethylammoniumbromid gemessen. Mit Tripolyphosphat wurden außerdem noch Untersuchungen in elektrolytfreier Lösung durchgeführt. Ferner wurde diese Substanz bei Gegenwart und Abwesenheit von 0,65 n-NaBr bei verschiedenen $p_H$-Werten und Temperaturen hydrolysiert. Die Hydrolyse folgt dem Zeitgesetz 1. Ordnung und wird durch Säuren, aber nicht durch Basen katalysiert. Durch Bildung von Polyphosphato-Natrium-Komplexen läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls steigern. Als Aktivierungsenergie des Prozesses wurden Werte zwischen 20 und 40 kcal ermittelt, je nach den Versuchsbedingungen. Für nicht-komplex-

bildende Kationen (Tetramethylammonium) steigt sie mit zunehmendem pH-Wert an. Die Ergebnisse werden unter Zugrundelegung der Struktur der Polyphosphatmoleküle diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kazi, H. und C. M. Desai-Surat. **Molecular Structure and Emulsion Stability of Aliphatic Alcohols and Esters** (Molekulare Struktur und Emulsionsstabilität aliphatischer Alkohole und Ester). (J. Indian. Chem. Soc. **31,** 765, 1954). (4 S.)

Emulsionen verschiedener Alkohole und Essigsäureester mit geraden und verzweigten Ketten in Lösungen von Na- und K-Rizinolat sowie Na-Oleat wurden unter reproduzierbaren Bedingungen hergestellt. Die Stabilität der Emulsionen ist im allgemeinen mit K-Rizinolat größer als mit den beiden anderen Emulgatoren. Mehr noch als von der Art des Emulgators hängt die Stabilität von der Art der dispersen Phase ab, und zwar nimmt sie mit steigender Länge der Kohlenwasserstoffkette zu.

H. Lange (Düsseldorf)

### *b) Typische Eigenschaften*

Nelson, S. M. und R. C. Pink-Belfast. **Solutions of Metal Soaps in Organic Solvents. Part IV. Direct-current Conductivity in Solutions of Some Metal Oleates in Toluene** (Lösungen von Metallseifen in oragnischen Lösungsmitteln. Teil IV. Unmittelbare elektrische Leitfähigkeit in Lösungen einiger Metalloleate in Toluol). (J. Chem. Soc. **1954,** 4412). (6 S.)

Der dielektrische Verlust in Lösungen verschiedener Metalloleate ist auf elektrische Leitfähigkeit der Lösungen zurückzuführen und kann daher zur Bestimmung der Leitfähigkeit dienen. Nur in sehr konzentrierten Lösungen ist manchmal ein Relaxationseffekt überlagert. Die Leitfähigkeit nimmt in der Reihenfolge Zn-, Cu-, Pb-, Mg-, Ca-Oleat zu. Diese Reihenfolge entspricht einem Übergang von unpolarer Bindung zu Ionenbindung zwischen Metall und Carboxylgruppe. Bei größeren Konzentrationen nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Konzentration zu und mit Temperaturerhöhung ab. Dies wird damit erklärt, daß die Metallseifen in unpolaren Lösungsmitteln Mizellen bilden, die mit zunehmender Konzentration größer und mit ansteigender Temperatur kleiner werden. Diese Annahme wird noch durch die Beobachtung gestützt, daß nach Änderung der Temperatur oder der Konzentration die Leitfähigkeit sich nur langsam auf ihren neuen Endwert einstellt, ferner auch durch Vergleich der Leitfähigkeitskurven von Mg-Oleat in Toluol und in Chloroform.

H. Lange (Düsseldorf)

## VI. Hochpolymere Stoffe

### *a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)*

Schulz, G. V. und M. Marx-Mainz. **Über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen nativer Cellulosen.** (Makromol. Chem. **14,** 52, 1954). (44 S.)

Um experimentelle Schwierigkeiten und theoretische Bedenken auszuscheiden, wurden die größten durchgehend gekoppelten makromolekularen glukosidischen Ketten bei nativen Cellulosen bestimmt. Dazu wurden die Ausgangsmaterialien 1. bei 70° C mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, 2. bei 100° C unter Sauerstoffausschluß mit 2 prozentiger Natronlauge extrahiert, und 3. nach Staudinger und Mohr nitriert. Dieses Verfahren wurde durch experimentelle Variation und Kontrolle so entwickelt, daß die glukosidischen Bindungen mit Sicherheit nicht angegriffen wurden. Das Viskosimeter zur Molekulargewichtsbestimmung ist mit einheitlichen Substanzen, deren Viskositäten und Molekulargewichte aus Diffusions- bez. Ultrazentrifugenmessungen genau bekannt sind, geeicht worden. Die detaillierte Darstellung der präparativen Methoden im Einzelfall wird durch die Berechnungsverfahren der Molekulargewichtsverteilungen ergänzt.

Die untersuchten Fasercellulosen (Baumwolle, Linters, Ramie, Chinagras, Flachs) haben einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 6500 bis 8000, die Primärcellulosen (Celeoptile und Wurzelspitzen, Bakterienzellulose) und die Holzcellulosen (Fichte, Buche) 1150 bis 3300. Die Molekulargewichtsverteilung der Fasercellulosen weist enge Maxima auf, während die Verteilung bei den Primärcellulosen weniger einheitlich ist. Die Holzcellulosen erscheinen um so hochmolekularer, je schonender sie aufgeschlossen wurden. Die höchsten Fraktionen erreichen die Werte der Fasercellulosen.

Diese Ergebnisse werden u. a. im Hinblick auf den natürlichen Entstehungsprozeß der Zellulose diskutiert. Dadurch ergeben sich Hinweise auf überglukosidische Bindungen, die die Makromoleküle zu übergeordneten Einheiten verbinden. Als wichtigstes Ergebnis, ist zu bemerken, daß in nativen Cellulosen gewisse bevorzugte Molekülgrößen existieren, die sich in den engen Maxima der Molgewichtsverteilungskurven äußern.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Krässig, H. u. E. Siefert-Freiburg, **Über Lösungen von Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd.** (Makromol. Chem. **14,** 17, 1954). (14 S.)

Um Widersprüche in der Auffassung über den Lösungszustand der Zellulose in verschiedenen Lösungsmitteln zu klären, wurden erneut vergleichende Viskositätsuntersuchungen an Lösungen von Zellulosen (Zellwolle, Baumwolle, Linters, Ramie) in Ammoniak und Tetraäthylammoniumhydroxyd-Wasser (kurz TAHW) ausgeführt. Cellulose löst sich in TAHW verschiedener Normalität nur innerhalb eines bestimmten Bereiches und mit Polymerisationsgraden größer als 1500 nur unvollständig.

In den beiden Lösungsmitteln liegt die Cellulose im gleichen molekulardispersen Zustand vor, wie der Vergleich der Viskositätszahlen und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität zeigen. Die Messungen fanden an Lösungen im Solzustand statt.

Die Sauerstoffbeständigkeit der Celluloselösungen in TAHW ist so groß, daß selbst 15stündiges Schütteln einer solchen Lösung in reinem Sauerstoff zu keiner Viskositätserniedrigung führte. Damit ergibt sich die interessante Möglichkeit zur Umfällung der Zellulose aus dieser Base mittels verdünnter Essigsäure ohne besondere Schutzmaßnahmen gegen den Luftsauerstoff. Die Meßergebnisse sind tabelliert und die experimentellen Vorgänge werden ausführlich beschrieben. Die $K_m$-Konstante für TAHW als Lösungsmittel für Cellulose ist $5{,}8 \cdot 10^{-4}$.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Roy, H. B.-Calcutta. **Molecular Weight Distribution of Benzylcellulose** (Molekulargewichtsverteilung bei Benzylzellulose). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 675, 1954). (5¼ S.)

Benzylzellulose wurde durch Benutzung von Alkohol als Fällungsmittel in verschiedene Fraktionen

zerlegt und das Molekulargewicht der Fraktionen sowohl durch Fällungstitration wie auch viskosimetrisch ermittelt. Je nach dem Herstellungsverfahren der Benzylzellulose hat die differentielle Verteilungskurve der Molekulargewichte verschiedene Form. Arbeitet man ohne Verdünnungsmittel, so erhält man eine Kurve mit 2 Maxima, das eine bei Molekulargewichten von 9 500 und das andere bei solchen von 24 500. Arbeitet man außerdem unter Sauerstoffausschluß, so erhält man sogar 3 Maxima, von denen eines bei 35 000 bzw. 40 000 liegt. Niedermolekulare Anteile üben eine Art peptisierende Wirkung auf höhermolekulare Anteile aus, die an sich unlöslich sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Koblitz, H., H. Kiessig und K. Hess-Köln, **Über Gitterzustand, Lösungsmechanismus und Lösung bei Zellulose-Xanthogenaten.** (Z. Elektrochem. **58**, 872, 1954). (11 S.)

Zwischen dem Lösungszustand der Viskosen und dem Gitterzustand der zugehörigen Xanthate besteht ein Zusammenhang. Bei der Alterung von Xanthaten gehen zwar Xanthatgruppen verloren, der Netzebenenabstand bleibt jedoch der gleiche; der bessere Lösungszustand gealterter Xanthate ist eine Folge des größeren Schichtenabstandes. Beim Quellungsvorgang verschwindet gemäß den Röntgenuntersuchungen zunächst der gleichmäßige Schichtenabstand, dann erst der Seitenabstand der Molekülketten in den Schichten. Umgekehrt macht sich letzterer bei der Fällung zuerst bemerkbar bzw. die ihm zugehörige Interferenz tritt zuerst auf. Die Makromoleküle ein und derselben Schicht halten also fester zusammen als die aufeinanderliegenden Schichten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ehrenthal, I., R. Montgomery u. F. Smith-St. Paul, Minnesota, **The Carbohydrates of Gramineae. II. The Constitution of the Hemicelluloses of Wheat Straw and Corn Cobs** (Die Kohlehydrate der Gramineen. II. Die Konstitution der Hemizellulosen von Weizenstroh und Maiskolben). J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5509, 1954). (6 S.)

Die Konstitution der Hemizellulosen des Weizenstrohes und der Maiskolben wurde durch Methylierung untersucht. Dabei stimmen die Ergebnisse, wie sie nach der bis jetzt gebräuchlichen Methode zur Trennung der methylierten Zuckerkomponenten (die verhältnismäßig große Substanzmengen erfordert) und der modernen Semimikro-Chromatographie erzielt wurden, miteinander überein. Sie zeigen, daß methylierte Weizenstroh-Hemizellulose bei der Hydrolyse 2,3,5,-Tri-O-methyl-L-arabinose, 2,3,4,-Tri-O-methyl-D-xylose, 2,3-Di-O-methyl-D-xylose, 2-O-methyl-D-xylose und 2,6-Di-O-methyl-D-Glucose im Molekularverhältnis von annähernd 5 : 1 : 48 — 50 : 10 : 2 liefert. Bei der Spaltung der Hemizellulosen aus Maiskolben entstehen die gleichen methylierten Produkte, jedoch in den Verhältnissen 2 : 1 : 27 — 29 : 5 : 0.5. Es wird diskutiert, inwieweit sich dieser Befund auf die Konstitution auswirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roy, H. B.-Calcutta, **Anomalous Behaviour of Benzylcellulose Prepared from Egyptian Cotton** (Anormales Verhalten von aus ägyptischer Baumwolle hergestellter Benzylzellulose). (J. Ind. Chem. Soc. **31**, 721, 1954). (4½ S.)

Die Benzylzellulose wird in Chloroform gelöst und mittels Alkohol in 13 Fraktionen gefällt; die Molekulargewichte der Fraktionen werden viskosimetrisch und die der ersten vier Fraktionen auch osmometrisch gemessen. Die fünfte und siebente Fraktion weisen (viskosimetrisch) höhere Molekulargewichte als die vierte, sechste und achte Fraktion auf. Dieses Verhalten versucht der Vf. mit Vernetzung eines Teiles der Benzylzellulose zu erklären, obwohl aus den Diskrepanzen zwischen den osmotischen und viskosimetrischen Molekulargewichten der ersten beiden Fraktionen hervorgeht, daß wenigstens bei diesen Fraktionen keine Einheitlichkeit gewährleistet ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

### *d) Elastomere und Weichmacher*

Pritchard, J. E., M. H. Opheim-Bartlesville Okla., **Oil-Resistant Rubbers from 2-Methyl-5-vinylpyridine** (Ölbeständiger Gummi aus 2-Methyl-5-vinylpyridin). (Ind. Eng. Chem. **46**, 2242, 1954). (3½ S.)

Unter dem Namen Philprene VP wird ein Butadien 2-Methyl-5-vinylpyridin-Copolymer in den Handel gebracht. In Mischung mit aktiven, organisch gebundenem Halogen entsteht ein polymeres Salz mit quarternärem Stickstoff. Es ist gegenüber organischen Lösungsmitteln ungewöhnlich beständig. Von einigen Mischungen (definierter Zusammensetzung) wird das Verhalten gegenüber 39 Lösungsmitteln tabelliert. In einer zweiten Tabelle werden die physikalischen Eigenschaften nach 70stündiger Lagerung in Lösungsmitteln, wie SR 6, Skydrol, Diisooktyladipat bei 70 und 240° C zusammengestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Roberts, D. E. u. L. Mandelkern-Washington, **Thermodynamics of Crystallisation in High Polymers: Natural Rubber** (Thermodynamik der Kristallisation von Hochpolymeren: Naturkautschuk). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 781, 1955). (5⅓ S.)

Es werden dilatometrisch zwei fraktionierte Kautschukproben ($M_n$ = 119 000 und 280 000), sowie eine gereinigte unfraktionierte Probe untersucht. Die Temperatursteigerung beträgt im Durchschnitt 1°/Tag. Die Kristallisationstemperatur der Proben beträgt —18,0, 8 und 14° C. Bei der 14° Probe wurde vor dem Beginn der Messung 100 Tage gewartet. Die Schmelzpunkte sind von der Natur der Probe unabhängig und liegen für die bei —18.0 und 8° kristallisierten Proben übereinstimmend bei 22 ± 1° C, für die 14° Probe bei 28 ± 1° C. Die in der Literatur angegebenen bis zu 10° höheren Schmelzpunkte von gedehntem Kautschuk und „stark rubber" werden durch ihre erhöhte Kristallinität erklärt.

Nach Flory läßt sich aus der Schmelzpunktserniedrigung eines mit Mikromolekülen vermischten Polymeren seine Schmelzwärme errechnen. Aus Mischungen von Kautschuk mit Dodecan, Tetradecan und Methyloleat ergibt sich für die Schmelzwärme der Einheit $H_u$ = 1040 ± 35 cal, d. h. 15,3 cal je Gramm Polymer und für die Schmelzentropie $S_u$ 3.46. Für die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes erhält man $dT_m/d\,P$ = 0.0465°/Atm. Der Kristallisationsgrad der Proben errechnet sich calorimetrisch zu 26%, volumetrisch zu 31% und aus dem Ausdehnungskoeffizienten zu ebenfalls 31%. Für die Änderung der inneren Energie bei hohen Dehnungen ist die Kristallisation verantwortlich, wie die Diskussion des Zug-Dehnungs-Temperaturverhaltens ergibt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Sperberg, L., R. Odessa-Texas, **Relaxed Compression Set. A Definitive Property of Vulcanizates** (Bleibende Kompression, eine Bestimmungseigenschaft von Vulkanisaten). (Rubber Age **38**, 401, 1954). (12 S.)

Die bleibende Höhenverminderung einer Kautschukprobe nach 35% Kompression und 2stündiger Erwärmung auf 212° F (100° C) und anschließender 1stündiger Temperung bei gleicher Temperatur wird als Maß für den Vulkanisationsgrad benutzt. Die Konstruktion und Anwendung des hierfür notwendigen Prüfgerätes wird eingehend beschrieben. Die möglichen Fehlerquellen werden diskutiert und an einer Reihe von Messungen gezeigt, daß mit diesem Verfahren genau der Vulkanisationsgrad und seine Beeinflussung durch die Mischungskomponenten bestimmt werden kann.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Zuev, Y. T.-USSR, **La protection des caoutchoucs contre l'action craquelante de l'ozone** (Der Schutz des Kautschuks gegen die Rißbildung durch Ozon). (Rev. Gen. Caoutsch. **31**, 898, 1954). (3 S.)

Zur Verhinderung der Bildung von Oberflächenrissen durch den Einfluß von Ozon bei der gleichzeitigen Einwirkung von statischen und dynamischen Spannungen, wird vorgeschlagen, die Oberfläche vorzuspannen. Hierzu wird die Oberfläche durch die Beimischung von später verdampfenden Lösungsmitteln, wie z. B. Triäthanolamin anfänglich aufgebläht. Wie die Tabellen zeigen, kann so die Lebensdauer bis auf das 80-fache verlängert werden. Eine andere Möglichkeit besteht in dem Aufbringen einer unempfindlichen Neopren-Deckschicht. Die Herstellung der Proben und ihre Untersuchung wird eingehend beschrieben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Stechert, D. G. und D. S. Davis-Blacksburg Vir., **A new Flexibility Test for Rubber** (Eine neue Biegsamkeitsprobe für Kautschuk). (Rubber Age **38**, 416, 1954). (1¼ S.)

Die Biegefestigkeit von Gummivulkanisaten wird bestimmt, indem ein U-förmiger Probestreifen seitlich belastet und die Abstandsänderung der Schenkel nach 30" gemessen wird. Am Beispiel einer Probe wird die Ausführung und Theorie der Messung erläutert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Cox, W. L. und J. R. Shelton-Cleveland, **Effect of Sulfur and Accelerator Variation on Aging** (Einfluß der Schwefel und Beschleuniger-Änderung auf das Altern). (Ind. Eng. Chem. **46**, 2237, 1954). (4¾ S.)

In schwarzen Hevea und GRS Mischungen nimmt die Sauerstoffadsorption mit steigendem Schwefelgehalt zu. Schwefelarme Mischungen sind deshalb alterungsbeständiger. Die Art des jeweiligen Beschleunigers ist ebenfalls von Bedeutung. Mit „Santocure" hergestellte Mischungen absorbieren weniger Sauerstoff und sind deshalb Tetramethylthiuram-Mischungen vorzuziehen. Weiterhin wirkt Santocure auch als Antioxydans. Eine Steigerung des Schwefel oder Beschleunigergehaltes bewirkt vor allem in GRS Mischungen einen höheren Anfangsmodul und eine geringere Dehnbarkeit (12 Diagramme).

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

## VIII. Faden- und Folienforschung

### *b) Faser- und Fadenzustand*

Earland, Ch.-Bradford, **The Mechanism of some Reactions between N-Halogenoamines and Wool** (Der Mechanismus einiger Reaktionen zwischen N-Halogenaminen und Wolle). (J. Soc. Dyers Color. **71**, 89, 1955). (7 S.)

N-Chlorharnstoff diffundiert zunächst in die Wolle hinein, entwickelt mit H-Ionen Chlor und dieses wirkt sozusagen von innen heraus auf das Wollkeratin ein, während eine Behandlung von Wolle mit Chlor in saurer Lösung normalerweise in einem Eindringen des Chlors von außen her besteht. Aus dem niedrigen Chlorgehalt, den Wolle aufweist, wenn sie in Abwesenheit von Chlor-Ionen mit N-Chloramidosulfonsäure reagiert, wird geschlossen, daß bei dieser Reaktion kein freies Chlor auftritt. Aus der Verzögerung, die die Reaktion durch Anionen erfährt, ergibt sich, daß ein Ionen-Austausch-Mechanismus für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sippel, A.-Freiburg, **Die Bedeutung und Beseitigung der elektrostatischen Aufladung der Textilfasern.** (Melliand Textilber. **36**, 128, 1955). (½ S.)

Vf. macht auf das F. P. 966 126 sowie F. P. 968 096 der Société Rhodiaceta und speziell auf den Anteil aufmerksam, der Dr. F. Ecochard-Lyon an den in Melliand Text.-Ber. **35** (1954) 831 und Textilpraxis **8** (1953) 1034 entwickelten Vorstellungen zukommt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, H. u. A. Würz-Heidelberg, **Über die Darstellung mikrobiologisch resistenter Wolle durch chemische Modifizierung.** III. Mitt. Reaktionen mit monofunktionellen Verbindungen. IV. Mitt. Reaktion mit 1-Fluor-2, 4-dinitrobenzol. (Melliand Text.-Ber. **36**, 121, 1955). (4½ S.)

Vf. behandeln Wolle chemisch um zu einem pilzfesten Produkt zu gelangen. Von den verwendeten chemischen Agenzien (Essigsäureanhydrid, Isopropenylazetat, Benzoylchlorid, Toluolsulfonsäurechlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, Carbobenzoxychlorid, 4-Fluor-3-nitro-benzolsulfonsäure, 4-Fluor-3,3-dinitro-diphenylsulfon, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, Chlordinitrobenzol, Epichlorhydrin und Benzylchlorid) liefern nur Essigsäureanhydrid, Toluolsulfonsäurechlorid und 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol gute Ergebnisse. Die Anwendung von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und die damit in Abhängigkeit von Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur erzielten Resultate werden besonders ausführlich beschrieben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

### *c) Folienzustand (Papier)*

Bucher, H.-Attisholz b. Solothurn, **Probleme der mikroskopischen Papieruntersuchung.** (Schweizer Arch. **21**, 55, 1955). (8½ S.)

An Beispielen werden die verschiedenen Gesichtspunkte der Papierprüfung abgehandelt. Elemente solcher Untersuchungen sind mikroskopisch zu beobachtende Faserzellen, deren Formmerkmale und durch Bleichen wechselnde Aufschlußzustände entsprechend dem Verhalten gegen färbende Lösungen (Chlorzinkjod oder andere jodhaltige Reagentien zur Unterscheidung von verholzten Fasern, Zellstoff und Hadern; Mischung aus

lachitgrün und Fuchsin [Lofton-Merrit-agens] oder verschiedene Fluoreszenzverfahren r Unterscheidung der Sulfitcellulose von Sulfat-r Natronfasern) qualitativ und quantitativ aus-vertet werden. Der Analyse der Zustandsform r Faseranteile dienen häufig Dunkelfeldaufnah-n, die Holzschliff und dessen Fraktionen charak-isieren helfen und auch Veränderungen durch hlen in verschiedenen Geräten erfassen. Neben-laufen Bestimmungen der Faseranteile nach er Morphologie. Wichtig ist ferner die chemisch erlangende Kenntnis der Füllstoffe nach terschieden in Korngröße, Kristallinität und termischten Verunreinigungen. Schließlich sind genschaften der Papieroberfläche zu prüfen druckbilder in Wachs, Lupenbeobachtungen in fallendem Licht) und aus der Untersuchung von erschnitten durch Papier zu lösende Fragen beantworten (Mikrotomschnitte nach Verkleben r Bogen durch Kollodium).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *d) Textilveredlung und Färberei*

Rösch, M.-Krefeld, **Die Waschwirkung in Abngigkeit von der Zeit** (Melliand Textilber. **36,** 58, 55). (4¾ S.)

Die optimale Schmutzentfernung wird beim Wa-en in etwa 6 bis 10 Minuten erreicht. Sie bleibt ch Überschreiten dieser Zeit im allgemeinen igermaßen konstant. Nur bei der sauren Woll-sche mit anionaktiven Waschmitteln zieht nach reichen des Optimums der Schmutz wieder auf die ser auf. Eine Ausnahme machen anionaktive Fett-arekondensationsprodukte, bei denen auch in der aren Wollwäsche das Wiederaufziehen ausbleibt. s gleiche gilt auch für nichtionogene Waschmittel i der sauren Wollwäsche, ferner bei der neutralen ollwäsche unter Salzzusatz. Die Erscheinungen d bei Ölanschmutzungen ähnlich, wenn auch nicht ausgeprägt, wie bei Pigmentanschmutzungen.

H. Lange (Düsseldorf)

Wittmann, G.-Norrköping, Schweden, **Wirngsmechanismus von Einbad-Imprägniermitteln r wasserabweisenden Ausrüstung** (Melliand Textil-. **36,** 63, 1955). (2 S.)

Die Adsorption der Imprägniermittel an der seroberfläche wird insbesondere im Hinblick auf $p_H$-Abhängigkeit besprochen.

H. Lange (Düsseldorf)

Krässig, H.-Freiburg/Brsg., **Einwirkung oxydaer Waschmittel auf Baumwollgewebe. 412. Mitung über makromolekulare Verbindungen** (Melnd Textilber. **36,** 55, 1955). (4 S.)

Die Einwirkung von handelsüblichen Waschmitn mit aktivem Sauerstoff auf Baumwollgewebe vielfach wiederholten Wäschen wird durch verchiedene Viskositätsmessungen der Zellulose in pferhydroxyd-Ammoniak und der polymeranalog trierten Proben in Azeton verfolgt. Der Unteried zwischen den beiden auf diese Weise erhalteh DP-Werten beruht auf nativen Lockerstellen l „sekundären", das sind anoxydierte Stellen erhalb der Ketten, an denen erst bei alkalischer handlung eine Aufspaltung erfolgt. Der Gang der Kupferhydradoxyd-Ammoniak gemessenen DPrte zeigt für Linon und Nessel keine wesentlichen terschiede. Die mit den polymeranalog nitrierten ben erhaltenen DP-Werte zeigen jedoch während der ersten 10 Wäschen bei Linon einen stärkeren Abfall mit wiederholten Wäschen als bei Nessel. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die nativen und sekundären Lockerstellen beim Nessel wegen der schonenderen Behandlung bei der Gewinnung sich in einem niedrigeren und stabileren Oxydationszustand befinden als beim Linon. Bei schlecht stabilisierten Waschmitteln oder solchen mit zu hohem Sauerstoffgehalt ist der Unterschied erwartungsgemäß nicht zu erkennen.

H. Lange (Düsseldorf)

## IX. Biologie und Physiologie

### *a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen*

Niggemann, J.-Bad Zwischenahn, **Beitrag zur Kennzeichnung von Wirkstoffen des Torfes** (Naturwiss. **42,** 98, 1955). (5/8 S.)

Papierchromatische Trennung zahlreicher Substanzen von Dehydrasecharakter und anderer wachstumsbeeinflussender Stoffe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wetter, C.-Braunschweig, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Gestalt und Größe des Kartoffel-S-Virus.** (Naturwiss. **42,** 100, 1955). (¾ S.)

Das mit dem in Holland gefundenen indentische Virus zeigt Stäbchen mit einer Massierung der Längen zwischen 625 und 675 einer- und zwischen 1250 und 1350 mμ andererseits. — Vgl. auch den elektronenmikroskopischen Nachweis von Pflanzenviren in ihren Wirtszellen durch J. Brandes, ebenda S. 101.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Borriss, H. und G. Schneider-Greifswald, **Über den Nachweis eines Peptids in den Samen von Agrostemma githago L. und seine keimungsphysiologische Bedeutung.** (Naturwiss. **42,** 103, 1955). (¾ S.)

Papierchromatischer Nachweis von Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Citrullin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Leucin, Oxyprolin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Tryptophan und Tyrosin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Linser, H.-Linz/Donau, **Die Wuchsstoffwirksamkeit von β-Naphthoxyessigsäure und Indol-3-essigsäure in gepufferten Lanolinpasten verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen.** (Protoplasma **44,** 307, 1955). (6½ S.)

Die unterschiedlichen Wirkungen bei der Testung der beiden Wuchsstoffe im sauren und alkalischen Bereich lassen sich nur damit deuten, daß die Hemmungskomponente der Substanzen an die Aufnahme der undissoziierten Molekeln durch die Zellgrenzschicht gebunden ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Berlin, **Über die Eignung zelleigner Anthocyane zur $p_H$-Wert-Bestimmung des Zellsaftes.** (Protoplasma **44,** 370, 1955). (3 S.)

Der Farbton hängt nicht nur von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von Art und Konzentration des Anthocyan, dem mengenmäßigen Vorkommen von Begleitstoffen der Tannin- und Flavonolgruppe und der Assoziation mit Kolloiden des Zellsaftes ab. Auch Bestimmungen am Preßsaft schließen Fehler nicht aus.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Matthias, W.-Quedlinburg, **Über ein papierchromatographisches Verfahren für Serienuntersuchungen in der Pflanzenzüchtung.** (Der Züchter **24**, 313, 1954). (3½ S.)

Wegen der Vorteile der Papierchromatographie für die Pflanzenzüchtung (Mikromethode, gleichzeitige Nachweisbarkeit ähnlicher Stoffe, serienmäßige Durchführbarkeit) wird eine verbesserte Technik entwickelt, die in der Kombination der üblichen auf- und absteigenden mit der Rundfiltertechnik besteht. Die zugeschnittenen Papierstreifen mit keilförmigen Zungen gehen über eine sehr kurze Brücke in einen schmalen Streifen über. Zur serienmäßigen Durchführung werden die ½ cm in Rinnen tauchenden Streifen mittels eines Bügels auf einen Rahmen gehängt. Bei konstanter Luftfeuchtigkeit und Temperatur wird eine Laufzeit bis zu 24 Std. abgewartet. Eventuell können an längszerschnittenen Streifen mehrere Sprühmittel erprobt werden. Ziel der Untersuchungen in der Züchtung ist die Trennung von Aminosäuren, Zuckern, Alkaloiden, organischen Säuren, Blütenfarbstoffen usw. Das Beispiel zeigt die scharfe Trennung von 15 Aminosäuren. Für qualitative Zwecke wird eine weitere Vereinfachung geschildert (vgl. Naturwiss. **41**, 17, 1954).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

v. Euler, H. und M. L. Stein-Stockholm, **Viscositäts-Erniedrigung durch aci-Reduktone.** (Makrom. Chem. **15**, 60, 1955). (8 S.)

Die Viscosität von Pektinen wird durch Incubation mit solchen Reduktonen, welche nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung Tillmanns-Reagens und Silbernitrat reduzieren (aci-Reduktone) stark erniedrigt. Von anderen Reduktonen wird ihre Viscosität sehr viel weniger beeinflußt. Den Verff. kommt es in dieser orientierenden Mitteilung im wesentlichen auf die relativen $\eta$-Änderungen an: Setzt man Wasser $\eta$ = 0 und das Substrat (hier Pektin) = 100, so ist nach 20 Minuten Incubationszeit die Viscositätsabnahme zwischen 2-12 $\eta$ für die Substanzlösungen Essigsäure $p_H$ 6,8, Na-Oxalat $p_H$ 6,8 und Na-Dehydroascorbinsäure. (Die genaue Zusammensetzung der wirksamen Lösung vgl. Originalarbeit.) Die Gruppe: Na-Ascorbinat $p_H$ 6,8, und die aci Reduktone I und III bewirken eine Viscositätsabnahme zwischen 50—60 $\eta$. Ascorbinsäure schließlich bei $p_H$ 4,0 erzielt ein $\Delta\,\eta$ von ca. 80.

Die Verff. vermuten, daß auch im lebenden Organismus dieser Viscositäts-Erniedrigungsmechanismus eine Rolle spielt und zwar in der Beeinflussung der hochpolymeren Kohlehydrate des Bindegewebes durch Ascorbinsäure und in Permeabilitätsveränderungen von Zellmembranen.

Sehr starke Permeabilitätsveränderungen konnten durch die Verff. an Ascites Tumorzellen nachgewiesen werden.

Der Mechanismus dieser Vorgänge soll auf Oxydoreduktionen beruhen.

W. Stamm (Basel)

## X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Hellman, N. N., Zobel, H. F., Babcock, G. E., Sente F. R.-Peoria, Illin., **Application of High-Speed Centrifugation to Studies of Plastic Spreads** (Untersuchung von plastischem Brotaufstrich mit Hilfe einer schnell-laufenden Zentrifuge). (J. Am. Oil. Chem. Soc. **32**, 73, 1955). (4 S.)

Bei der Untersuchung eines plastischen Aufstriches wurde die Trennung in eine flüssige und feste Phase beobachtet und die Eigenschaften jeder Phase bestimmt. Die Bestimmung der Menge an reiner Flüssigkeit wurde erschwert, da diese zur Hälfte aus Öl bestand. In einer präparativen Ultrazentrifuge konnten zur chemischen Untersuchung ausreichende Mengen isoliert werden. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der Ultrazentrifugation von reiner Butter, Margarine, Schmalz usw. und den Jodwerten der beiden Phasen, mit den bei analoger Behandlung des Aufstriches erzielten, konnten die verschiedenen Komponenten charakterisiert werden. Die wäßrige Phase konnte durch Zugabe von wäßrigem Alkohol fast ölfrei erhalten werden, jedoch gelang keine Reinigung der festen Phase und die Charakterisierung der sie bildenden Komponenten.

E. Koch (Frankfurt/Main)

## XVII. Laboratoriumsverfahren

### *a) Methoden und Geräte*

Shelberg, W. E., J. L. Mackin und R. K. Puller-San Franzisco, **Artificial Surface Dirts for Detergency Studies with Painted Surfaces** (Künstliche Oberflächenanschmutzungen für Untersuchungen der Reinigungswirkung an gestrichenen Oberflächen). (Ind. Eng. Chem. **46**, 2572, 1954). (8 S.)

Die Herstellung zweier künstlicher Schmutzsorten wird beschrieben. Die eine nähert sich in ihrer Zusammensetzung und Teilchengrößenverteilung dem durchschnittlichen Straßenschmutz der Großstädte, die andere einem Schmutz, wie er sich auf den Decks von Kriegsschiffen ansammelt. Eine Apparatur wird angegeben, in der Proben von angestrichenen Oberflächen abwechselnd Aerosolen von einer der beiden Schmutzsorten, von Wasser und von Dieselöl ausgesetzt werden. Die Wirkung verschiedenartiger anionaktiver und nichtionogener Reinigungsmittel an solchen Testanschmutzungen wird miteinander verglichen.

H. Lange (Düsseldorf)

### *b) Analyse*

Ley, J. de-Gent, **Papierchromatische Aufdeckung und Trennung von 2-ketoglykonatphosphorischen Estern.** (Naturwiss. **42**, 96, 1955). (⅓ S.)

Es handelt sich um zwei im Kohlenhydratsstoffwechsel von Bakterien auftretende Phosphatester, welche an 4 Lösungsmitteln geprüft werden; Sprühmittel: o-Phenylendiamin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

# MITTEILUNGEN
DER
# KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehlerstraße 7 — Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehlerstraße 7

Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V. Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

*Neue Folge Nr. 19* *Juni 1955*


## Hauptversammlung 1955

Die 17. wissenschaftliche Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft findet, wie bereits mitgeteilt, statt am

**21./22. Oktober in Bad Oeynhausen.**

Vorläufiges Vortragsprogramm:

H. L. Booij (Biochemisches Institut der Universität Leiden, Holland)
**Die Rolle der Coulomb-Kräfte bei serologischen Reaktionen.**

D. Bourgoin und M. Joly (Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris):
**Neue Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung**

D. G. Dervichian (Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie-Physique, Paris):
**Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waals'sche Kräfte**

A. Dobry-Duclaux (Institut de Biologie Physico-Chimique, Fondation Edmond de Rothschild, Paris):
**Beitrag zur Kenntnis der Aktivität in Kolloiden Lösungen**

R. Grießbach und H. Richter (Farbenfabriken Wolfen, Kr. Bitterfeld):
**Ionenaustauscher als kolloide Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe**

J. Juilfs (Textilforschungsanstalt Krefeld, Abteilung Physik):
**Dichte und Struktur von Fasern**

F. Patat (Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München):
**Probleme der Polymerisationskinetik**

W. Scheele (Institut für Kautschukforschung an der Technischen Hochschule Hannover):
*Thema vorbehalten*

Th. G. F. Schoon (Jajasan Penjelidiken Dan Pemakaian Karet, ehedem Indonesisches Institut für Kautschukforschung, Bogor/Indonesien):
**Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispergierten Phase in kolloiden Systemen**

J. Schulman, R. B. Waterhouse und J. A. Spink (The University, Cambridge, Ernest Oppenheimer Lab., Department of Colloid Science):
**Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces**

J. Stauff (Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt):
**Denaturierung der Proteine**

Die Vervollständigung bzw. das endgültige Programm wird in den nächsten Heften der Kolloid-Zeitschrift bekanntgegeben.

Kurzvorträge können noch angemeldet werden (Rededauer ca. 15 Minuten) bis 31. Juli d. Js., bei Prof. Dr. Erbring, Köln-Brück, Wiehlerstr. 7.


Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

*Die Kolloid-Gesellschaft betrauert den Verlust ihres Mitgründers, ihres langjährigen Schatzmeisters, ihres Ehrenmitglieds*

***Dr. Ing. e. h. Theodor Steinkopff,***

*der am 29. März 1955, kurz vor Vollendung seines 85. Lebensjahres gestorben ist. Seit dem Jahre 1906 erschien in seinem Verlag die „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide", die heutige Kolloid-Zeitschrift. Die Bedeutung, die sein Wirken für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft gezeigt hat, ist im Mai-Heft der Kolloid-Zeitschrift von den Herausgebern gewürdigt worden.*

*Die Kolloid-Gesellschaft wird ihrem verstorbenen Ehrenmitglied ihr Andenken bewahren.*

## Ehrungen

Prof. Dr. Otto Hahn, Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, sowie Prof. Dr. W. Heisenberg, Direktor des MPI für Physik, Göttingen, und M. von Prof. Dr. Laue, Direktor des Max-Haber-Instituts der M. P. G. Berlin-Dahlem, wurden zu Mitgliedern der Päpstlichen Akademie der Wissenschaften durch Papst Pius XII. ernannt.

## Ernennungen, Berufungen usw.

H. Dunken, Dozent Dr., Jena, wurde zum Prof. für physikalische Chemie und kommissar. Direktor des phys. chem. Instituts der Universität Jena ernannt.

Th. Förster, Prof. Dr., Stuttgart, Inst. f. Physikal. Chemie und Elektrochemie an der T. H. Stuttgart, wurde zu Vorlesungen an der Universität in Chikago und Minneapolis eingeladen.

C. A. Knorr, bisher ao. Prof. z. Wv., München, wurde zum ao. Prof. für Elektrochemie in der Fakultät für Allg. Wissenschaften der TH. München ernannt.

F. Klages, Prof. Dr., wurde zum Abteilungsleiter am Institut für organische Chemie der Univ. München ernannt. Gleichzeitig wurde ihm, zugleich mit Prof. Dr. W. Grassmann, die Leitung des organisch-chemischen Unterrichts an der Hochschule Regensburg übertragen.

H. Stuart, Prof. Dr., wurde zum o. Prof. für chemische Physik an der Univ. Mainz ernannt.

E. Waldschmidt-Leitz, Dr. phil. o. Prof. z. Wv., wurde mit der Wahrnehmung einer ordentl. Professur an der T. H. München beauftragt für das Fach Biochemie.

## Geburtstage

G. F. Hüttig, Prof. Dr., Vorstand der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der T. H. Graz, feierte am 13. Mai seinen 65. Geburtstag.

H. Mark, Prof. Dr., Direktor des Instituts of Polymer Research Brooklyn, besonders bekannt durch seine umfassenden Arbeiten auf dem Gebiet der Hochpolymeren, feierte am 3. Mai seinen 60. Geburtstag.

Dr. H. Stadlinger, Köthen/Anhalt, langjähriger Chef-Redakteur der „Chemiker-Zeitung", vollendete am 28. Mai sein 80. Lebensjahr.

M. Volmer, Prof. Dr., ehemals Ordinarius für phys. Chemie an der T. H. Berlin, kürzlich nach mehrjähr. Aufenthalt aus der UdSSR zurückgekehrt, feierte am 3. Mai seinen 70. Geburtstag.

## Verstorben

S. A. Fleming, Prof. Dr., Edinburgh, dessen Arbeiten zur Entdeckung des Penicillins führten und für die ihm 1945 der Nobelpreis für Physiologie und Medizin verliehen wurde, am 11. März im Alter von 73 Jahren.

F. Löwe, Prof. Dr., Jena, über 50 Jahre in der Fa. Carl Zeiss-Jena tätig, im 81. Lebensjahr.

## Termine

7. — 11. Juli: Europäisches Treffen für Molekular-Spektroskopie. Ort: Oxford.

20. — 28. Juli: 14. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie. Ort: Zürich.

28. — 30. Juli: Internationale Konferenz über Biochemie, Probleme der Lipoide. Ort: Gent.

29. — 31. Juli: Internationales Komitee der elektrochem. Thermodynamik und Kinetik, 7. Jahrestreffen. Ort: Lindau.

15. — 17. Sept.: Verein für Gerbereichemie und -Technik, Jahreshauptversammlung. Ort: Darmstadt.

25. — 30. Sept.: Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. Vortragstagung. Ort: Münster.

19. — 20. Okt.: Deutsche Rheologen-Vereinigung, Jahrestagung. Ort: Bad Oeynhausen.

21. — 22. Okt.: Verein Deutscher Ingenieure, Fachausschuß für Staubtechnik. Staubtagung. Ort: Essen.

## Neue Mitglieder

Durch H. Erbring und F. H. Müller:

A. J. P. van der Burgh, Direktor des Staatl. Prüfungsamts für den Straßenbau, Rijkswaterstaat Rijkswegenbouwlaboratorium, S'-Gravenhage, Badhuiskade 21.

Malß, Dr. Hellmuth, Leipzig O. 27, Kommandant-Prendel-Allee 86.

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehlerstraße 7

# THE FARADAY SOCIETY

## A GENERAL DISCUSSION
## on THE PHYSICAL CHEMISTRY OF ENZYMES

will be held from

**August 10-12, 1955, at the University, Oxford**

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of The Faraday Society, will be divided into two main topics:

I. Kinetics and mechanisms.
II. Characterisation and physical properties.

Full particulars regarding application for accommodation and preprints may be obtained from: The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

---

## A GENERAL DISCUSSION
## on MEMBRANE PHENOMENA

will be held at

**The University of Nottingham, from the 10-12th April 1956**

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of The Faraday Society, will be confined to some Compact und Microporous Membranes and will be sub-divided into the following sections:

I. Theory of Membrane Phenomena.
II. Properties and Applications of particular Membranes, such as:
oil films, colloidion, cellophane, clay, keratin and ion exchange resins.
III. Biological Membranes.

Contributions are invited, and summaries showing the scope of the proposed papers should be submitted not later than the 30th August 1955 to: The secretary, The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

FILED IN STACKS


# MARBURGER DISKUSSIONSTAGUNGEN

**Veranstaltet und herausgegeben von Prof. Dr. F. Horst Müller-Marburg/Lahn**

**1. Tagung: 16.—17. 5. 1950:**

## Fester Zustand hochpolymerer Substanzen

*(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*

IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. **Vergriffen**

**2. Tagung: 2.—4. 10. 1953:**

## Das Relaxationsverhalten der Materie

*(Sonderausgabe aus Kolloid Zeitschrift, Band 134)*

IV, 224 S. mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24.—

**Aus den zahlreichen Besprechungen:**

*Wie ein roter Faden ziehen sich die Relaxationserscheinungen (R. E.) durch alle Gebiete der Physik. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß die gemeinsamen Gesetzmäßigkeiten einmal von einer Diskussionstagung herausgeschält wurden, deren Inhalt in dem vorliegenden Bericht wiedergegeben ist.*

***Zeitschrift für angewandte Physik***

*Der Band gibt ein vorzügliches Bild der Lage auf diesem Gebiete und läßt insbesondere in den durch Magnetophon festgehaltenen Diskussionen die Einstellung der maßgebenden Forscher in einer Schärfe erkennen, die in einer buchmäßigen Darstellung nicht zu erreichen ist. Es kann jedem Interessenten rückhaltlos empfohlen werden.*

***Österreichische Chemiker-Zeitung***

*In Referaten und Diskussionen berichten etwa 50 namhafte in- und ausländische Wissenschaftler der verschiedensten Teildisziplinen über dieses noch in Entwicklung begriffene, für viele Zweige der Physik und physikalischen Chemie so wichtige Gebiet... Ein ausgezeichneter Überblick über den gegenwärtigen Stand auf diesem für Theorie und Praxis so interessanten und wichtigen Gebiet.*

***Kunststoffe***

**DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT**



## Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)*

Von Dr. Fritz Heepe

Med. Univ.-Klinik Münster i. W.

**XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953**
**Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—**

*Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweissreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüssenswerte Neuerscheinung.*

***Klinische Wochenschrift***

*Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen grossen Leserkreis.*

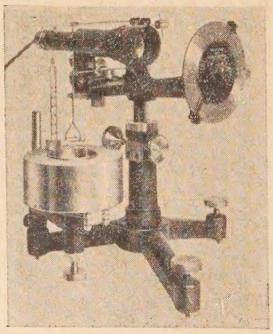
***Deutsche medizinische Wochenschrift***

*Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit dem Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüssen.*

***Röntgen- und Laboratoriumspraxis***

**Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt**





Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

**Mikro-Photometer**
**Monochromatoren**
**Spektrographen**
**Spektroskope**
**Kolorimeter**
**Tensiometer**
**Photometer**

**A. KRÜSS**
**HAMBURG 39 a**



## Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 140 und 141 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

**sind lieferbar**

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

**Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff**
Darmstadt · Holzhofallee 35